

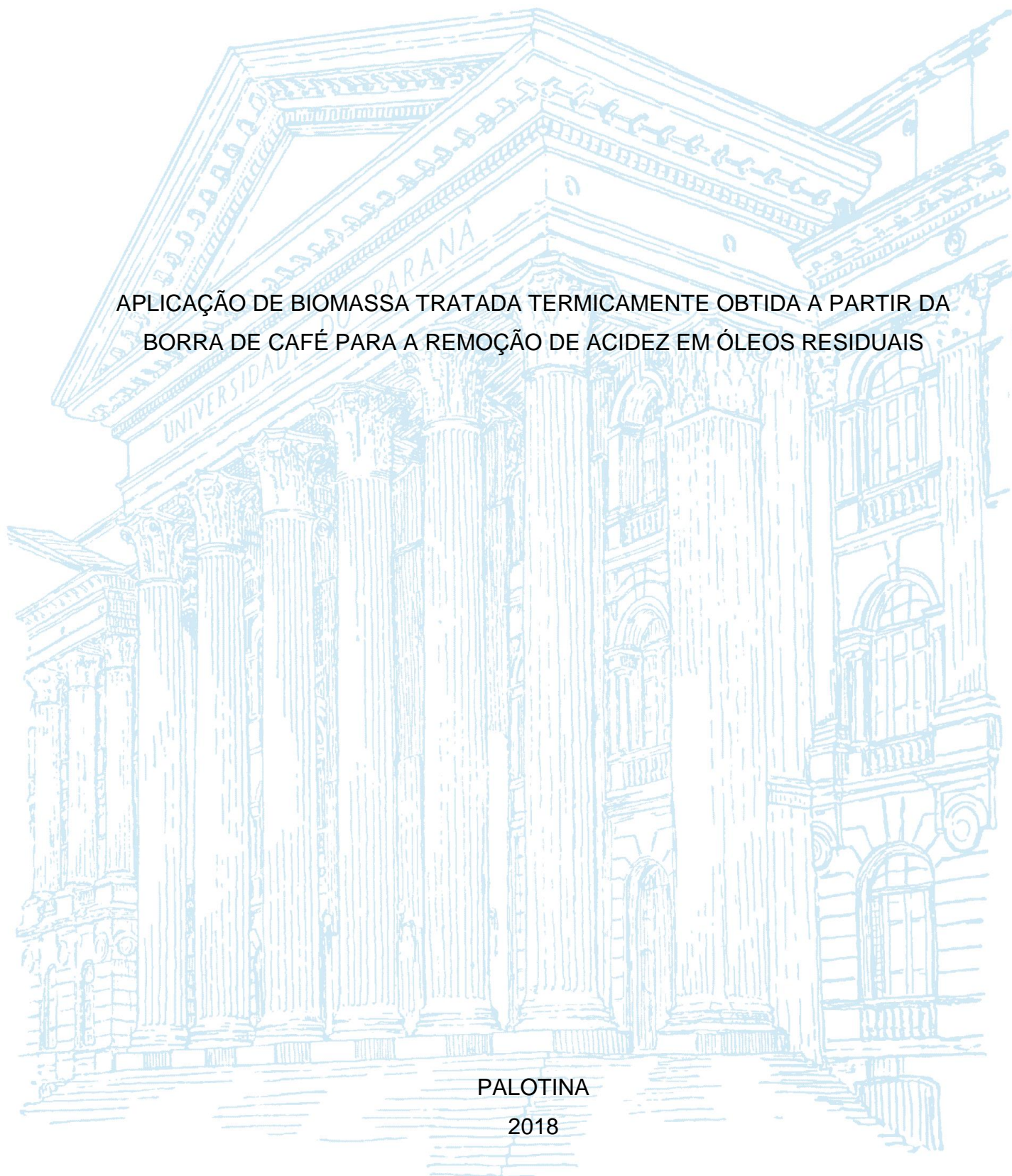
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINE SANTOS DE LIMA AGUIAR

APLICAÇÃO DE BIOMASSA TRATADA TERMICAMENTE OBTIDA A PARTIR DA
BORRA DE CAFÉ PARA A REMOÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS RESIDUAIS

PALOTINA

2018



CAROLINE SANTOS DE LIMA AGUIAR

APLICAÇÃO DE BIOMASSA TRATADA TERMICAMENTE OBTIDA A PARTIR DA
BORRA DE CAFÉ PARA A REMOÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS RESIDUAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Tecnologia em Biotecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Tecnólogo em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Isac G. Rosset

PALOTINA

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

CAROLINE SANTOS DE LIMA AGUIAR

APLICAÇÃO DE BIOMASSA TRATADA TERMICAMENTE OBTIDA A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ PARA A REMOÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS RESIDUAIS

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para aprovação na disciplina de Estágio Supervisionado Obrigatório do Curso Superior de Tecnologia Em Biotecnologia para a seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Isac George Rosset
Orientador – Departamento de Engenharias e Exatas
Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina



Prof.ª Dr.ª Adriana Ferla De Oliveira
Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina



Prof. Dr. Rodrigo Sequinel
Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina

Palotina, 28 de Junho de 2018.

In memoria Oneide Santos De Lima.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, por ter permitido que eu chegasse até aqui e por ter me amparado nos momentos de aflição.

Aos meus pais Maurício e Patricia, por me trazerem ao mundo e por todo apoio.

A minha segunda mãe Nina, por ter me educado e ensinado valores de forma tão sublime.

Aos meus tios Sandra e Anderson, por terem me acolhido, me amparado e apoiado no início da minha jornada acadêmica.

Ao meu companheiro Fabiano, por todo apoio, paciência, compreensão e pelo carinho diário.

A todos meus familiares e amigos, que de certa forma contribuirão para minha formação pessoal e acadêmica, pelos conselhos, apoio e por todo carinho que me deram.

Ao Prof. Dr. Isac G. Rosset, pela orientação, conhecimentos transmitidos e experiências compartilhadas. Levarei você e seus ensinamentos comigo pela vida toda.

Ao corpo docente de Tecnologia em Biotecnologia, por todo acolhimento, ensinamentos e conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos do Laboratório de Química Orgânica, por toda ajuda, paciência e pelas gentilezas que me proporcionaram.

A Central de Microscopia Eletrônica (UFPR – Setor Palotina) e ao Rodolfo Schaffner, por realizarem a análise de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Síntese Orgânica Prof. Warner Bruce Kover (IQSC – USP), por realizar a análise de espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por me apoiar economicamente durante o desenvolvimento deste estudo.

A Universidade Federal Do Paraná, por fornecer o espaço e as condições para que este estudo se realizasse e pela oportunidade de formação.

A todos, meu muito obrigada!

“O período mais difícil da vida de alguém é também o período de maior
ganho em conhecimento e experiência.”

Dalai Lama

RESUMO

No presente trabalho estudou-se o efeito da borra de café *in natura* e tratada termicamente (BTT) na redução da acidez de um óleo 5% ácido e do óleo residual de frango. Foram preparadas BTTs com e sem tratamento químico, o agente químico utilizado foi o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e as temperaturas empregadas no tratamento térmico foram 150°C, 250°C, 350°C e 450°C. O tratamento térmico ocorreu com a borra previamente impregnada com NaHCO_3 . Efetuaram-se testes de redução da acidez com os dois tipos de BTTs preparadas, lavadas e não lavadas, a lavagem foi feita com água destilada. Inicialmente para chegar às melhores condições experimentais, aplicou-se nos testes de redução da acidez um óleo ácido a 5%. O primeiro teste de redução da acidez englobou todas as BTTs, sendo as mais eficientes as BTTs T3Q e T4Q não lavadas, estas reduziram 78,5% e 83,0% da acidez do óleo respectivamente. O segundo teste de redução da acidez foi feito com as melhores BTTs do teste um, porém variando as quantidades de BTT utilizadas nos ensaios em relação ao óleo (0,1 a 2,0 g). A melhor BTT e proporção foram T3Q e 1,5 g conseguindo reduzir 73,7% da acidez do óleo. O terceiro teste utilizou os melhores resultados do teste dois e aplicou-se o óleo de frango que continha 8,3% de acidez, resultando em 53,6% ($\pm 1,1$) de redução da mesma. Para caracterização da melhor BTT realizaram-se as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e no óleo de frango fez-se ressonância magnética nuclear (RMN).

Palavras-chave: Biomassa residual. Óleo residual. Adsorção.

ABSTRACT

In the present work the effect of the raw and thermally treated coffee grounds (BTT) was studied in the reduction of the acidity of a 5% acid oil and the residual oil of chicken. BTTs were prepared with and without chemical treatment, the chemical agent used was sodium bicarbonate (NaHCO_3) and the temperatures used in the heat treatment were 150°C, 250°C, 350°C and 450°C. The heat treatment occurred with the previously impregnated slurry with NaHCO_3 . Acidity reduction tests were performed with the two types of BTTs prepared, washed and not washed, the washing was done with distilled water. Initially to reach the best experimental conditions, a 5% acid oil was applied in acidity reduction tests. The first test of acidity reduction encompassed all BTTs, the most efficient being T3Q and T4Q BTT unwashed, which reduced 78.5% and 83.0% of the oil acidity, respectively. The second acid reduction test was done with the best BTTs of test one, but varying the amounts of BTT used in the tests in relation to the oil (0.1 to 2.0 g). The best BTT and proportion were T3Q and 1.5 g achieving to reduce 73.7% of the acidity of the oil. The third test used the best results of test two and the chicken oil containing 8.3% of acidity was applied, resulting in a reduction of 53.6% (± 1.1). To characterize the best BTT, scanning electron microscopy (SEM), infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) were performed in chicken oil.

Keywords: Residual biomass. Residual oil. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	EVOLUÇÃO DO CONSUMO INTERNO DE CAFÉ NO BRASIL	19
FIGURA 2 -	PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ADSORÇÃO EM ADSORVENTES POROSOS	22
FIGURA 3 -	MODOS VIBRACIONAIS POR EXCITAÇÃO DA MOLÉCULA.....	25
FIGURA 4 -	FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL	31
FIGURA 5 -	PROCEDIMENTO REALIZADO NOS TESTES DE REDUÇÃO DA ACIDEZ	36
FIGURA 6 -	IMAGEM DAS BTTS (a) T3Q E (b) T4Q NÃO LAVADAS	42
FIGURA 7 -	MICROGRAFIAS DA BTT T3Q (a) (b) NÃO LAVADAS, (c) (d) LAVADAS E SEM TESTES, AMPLIADAS (a) (c) 500 E (b) (d) 20.000 VEZES	45
FIGURA 8 -	MICROGRAFIAS DA BTT T3Q (a) (b) NÃO LAVADAS, (c) (d) LAVADAS E COM TESTES, AMPLIADAS (a) (c) 500 E (b) (d) 20.000 VEZES	46
FIGURA 9 -	MICROGRAFIAS DA BORA DE CAFÉ	47
FIGURA 10 -	ESPECTRO DA BTT T3Q NÃO LAVADA E SEM PASSAR POR TESTES	47
FIGURA 11 -	ESPECTRO DA BTT T3Q LAVADA E SEM PASSAR POR TESTES	48
FIGURA 12 -	ESPECTRO DA BTT T3Q NÃO LAVADA QUE PASSOU POR TESTES	48
FIGURA 13 -	ESPECTRO DA BTT T3Q NÃO LAVADA QUE PASSOU POR TESTES	49
FIGURA 14 -	ESPECTRO DE RMN ^1H DO ÓLEO DE FRANGO	50
FIGURA 15 -	ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO ÓLEO DE FRANGO	51

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – CURVA ANALÍTICA DAS MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA (0,5 g) E ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES PROPORÇÕES.....	34
--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA BORRA DE CAFÉ	20
TABELA 2 -	COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE FRANGO	28
TABELA 3 -	TRATAMENTOS APLICADOS A BORRA DE CAFÉ	32
TABELA 4 -	MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA E ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES PROPORÇÕES	33
TABELA 5 -	TESTE DE REDUÇÃO DA ACIDEZ VARIANDO AS QUANTIDADES DE BTT	36
TABELA 6 -	PH DAS ÁGUAS QUE FIZERAM AS LAVAGENS DAS BTTS SEM TRATAMENTO QUÍMICO	39
TABELA 7 -	PH DAS ÁGUAS QUE FIZERAM AS LAVAGENS DAS BTTS COM TRATAMENTO QUÍMICO	39
TABELA 8 -	RESULTADOS DO TESTE 1 PARA AS BTTS SEM TRATAMENTO QUÍMICO	40
TABELA 9 -	RESULTADOS DO TESTE 1 PARA AS BTTS COM TRATAMENTO QUÍMICO	41
TABELA 10 -	RESULTADOS DO TESTE 2	42

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABIC	- Associação Brasileira da Indústria de Café
ABPA	- Associação Brasileira de Proteína Animal
BTT	- Biomassa Tratada Termicamente
IV	- Espectroscopia de Infravermelho
MAPA	- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	- Partes por milhão
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
SEAB	- Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento

LISTA DE SÍMBOLOS

cm^{-1}	- Centímetro inverso
δ	- Delta
\pm	- Maiores ou menos
TM	- Marca comercial
®	- Marca registrada
μm	- Micrometro
Σ	- Somatório de números

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	JUSTIFICATIVA.....	15
1.2	OBJETIVOS	16
1.2.1	Objetivo geral	16
1.2.2	Objetivos específicos.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1	O CAFÉ	17
2.1.1	Produção e consumo de café no Brasil	18
2.1.2	Borra de café	20
2.2	ADSORÇÃO	21
2.2.1	Produção de adsorventes.....	23
2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	24
2.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)	25
2.5	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	26
2.6	ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	MATERIAIS	30
3.2	MÉTODOS	30
3.2.1	Local de realização do experimento	30
3.2.2	Preparo da biomassa tratada termicamente.....	32
3.2.2.1	Obtenção da borra.....	32
3.2.2.2	Tratamento químico.....	32
3.2.2.3	Tratamento térmico.....	32
3.2.3	Preparo do óleo com acidez conhecida.....	33
3.2.3.1	Redução da escala de óleo utilizada nas titulações	34
3.2.4	Lavagem das BTTs preparadas	35
3.2.5	Testes de redução da acidez.....	35
3.2.5.1	Lavagem da BTT após testes de redução da acidez.....	37
3.2.6	Caracterização das BTTs	37
3.2.6.1	MEV	37
3.2.6.2	IV e RMN	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39

4.1	DIMINUIÇÃO DA ESCALA DE ÓLEO UTILIZADA NAS TITULAÇÕES	39
4.2	ACIDEZ DAS ÁGUAS PROVENIENTES DAS LAVAGENS DAS BTTS.....	39
4.3	TESTES DE REDUÇÃO DA ACIDEZ.....	40
4.3.1	Teste 1: Utilizando todas as BTTS.....	40
4.3.2	Teste 2: Utilizando as melhores BTTS do teste 1 e variando as quantidades adicionadas das mesmas	42
4.3.3	Teste 3: Utilizando o óleo de frango e a melhor BTT obtida no teste 2	43
4.4	LAVAGENS DAS BTTS APÓS TESTES DE REDUÇÃO DA ACIDEZ	44
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS BTTS	44
4.5.1	MEV.....	44
4.5.2	IV	47
4.5.3	RMN	50
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Conforme dados da Organização Internacional do Café (OIC, 2018 a), o consumo mundial de café na safra de 2016/2017 ficou em 157,382 milhões de sacas e estima-se que a produção de café no Brasil, foi de 51,5 milhões de sacas em 2017/18 (OIC, 2018 b).

Existem cerca de 70 países produtores do grão no mundo, e o Brasil é o maior produtor e exportador mundial (CASTRO, 2009). Como resultado da grande produção e consumo do produto, acontece também uma grande geração de resíduos envolvendo esse setor da indústria (FONSECA, 2013). A borra de café se caracteriza como sendo o resíduo gerado em maior quantidade pelo café. Em torno de 48% da quantidade de café utilizado é convertido em borra (BOLIGON, 2015).

Assim, como todo resíduo, a borra de café, se não tratada adequadamente, acaba causando impactos ao meio ambiente de diferentes maneiras. Isso se dá devido à elevada carga orgânica presente em sua composição contendo carboidratos, óleo, proteínas, taninos, cafeína e polifenóis (BOLIGON, 2015). Uma das destinações mais comuns do resíduo é sua queima para utilização como combustível. Porém, de acordo com Castro (2009), quando queimada, a borra de café emite material particulado, contaminando a atmosfera.

Uma das alternativas avaliadas para agregar valor à borra de café é a utilização dela como matéria-prima na produção de adsorventes (CASTRO, 2009). O uso de biomassas residuais é uma opção para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução de gastos na eliminação dos resíduos e possibilitando outras formas de aproveitamento em processos tecnológicos (WERLANG et al., 2013).

1.1 JUSTIFICATIVA

Devido a grande quantidade de borra de café gerada e suas formas limitadas de utilização, procuramos estudar essa biomassa tratada termicamente (BTT). Com a finalidade de reduzir a acidez de óleo de frango, outro resíduo gerado em larga escala pelas indústrias que abatem e processam aves.

Segundo Fonseca (2013), resíduos do café destinados incorretamente, chegam aos solos e rios e podem gerar poluição ambiental, mudando o pH do solo,

lixiviando substâncias e também deslocando a cafeína nas águas dos rios e lençóis freáticos. Outro ponto importante é com relação ao custo desse precursor, resíduos como o do café possuem baixo custo de obtenção, uma vez que são gerados em grandes quantidades e sua destinação ainda é estudada (FONSECA 2013). Portanto, é de grande interesse que a borra de café possa ser convertida em um produto de maior valor agregado como o caso dos adsorventes.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho foi realizado com o objetivo principal de produzir biomassa tratada termicamente (BTT) a partir da borra de café para aplicá-la na redução da acidez em óleo de frango.

1.2.2 Objetivos específicos

- Preparar BTTs a partir da borra de café com e sem tratamento químico;
- Preparar um óleo com acidez conhecida para testar as BTTs de modo controlado;
- Avaliar o potencial de redução da acidez do óleo preparado e da amostra real;
- Avaliar os fatores que afetam eficiência da reação;
- Caracterizar as BTTs preparadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O CAFÉ

O café é originário da Etiópia (continente Africano), porém o responsável por difundir o consumo da bebida pelo mundo foi o continente Europeu (Associação Brasileira da Indústria de Café - ABIC, 2018). Conta uma lenda, registrada em manuscritos do lêmem no ano 575 d.C. que, um pastor da Abissínia (atual Etiópia) observou que suas cabras ficavam alegres e cheias de energia depois que mastigavam o fruto de coloração amarelo-avermelhada dos arbustos abundantes dos campos (ABIC, 2018). O pastor então resolveu levar até um monge o fruto desta planta que, segundo ele, deixava o rebanho alegre e bem disposto quando a ingeria (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, 2017). “O monge experimentou uma infusão daqueles frutos amarelo-avermelhados e percebeu que realmente o ajudava a ficar mais tempo acordado durante as suas meditações.” (MAPA, 2017, não p.).

“O conhecimento do efeito do café chegou então ao Norte da África e entrou no mundo árabe em meados do século XV.” (MAPA, 2017 não p.). Os árabes dominaram rapidamente a técnica de plantio e preparação do café tomando o monopólio de comercialização do lêmem (MAPA, 2017). Apesar dos árabes terem tomado medidas para manter o monopólio da produção de café, os holandeses conseguiram contrabandear os frutos frescos para as suas colônias e assim começava a dispersão do café pelo mundo (MAPA, 2017).

O café chegou ao Brasil somente em 1727 trazido pelo oficial português Francisco De Mello Palheta, as mudas trazidas foram um presente da esposa do governador de Caiena (capital da Guiana Francesa), que lhe deu um buquê de flores com algumas mudas de café introduzidas (ABIC, 2018). A saída de mudas ou sementes de café era proibida na Guiana Francesa e por isso, a esposa do governador lhe dera envolto a um buquê de flores. As mudas foram plantadas no Pará, onde floresceram sem dificuldade (ABIC, 2018).

A introdução do café no norte do País não deu os resultados esperados, acarretando em uma espera de aproximadamente 90 anos até que o produto fosse produzido em escala crescente nas regiões aonde iria realmente reinar (ABIC, 2018). Antes de entrar no território paulista, a produção saltou para o Rio de Janeiro.

Em 1880 o estado de São Paulo era o maior produtor nacional da rubiácea e ao terminar o século XIX, o Brasil já controlava o mercado cafeeiro mundial (ABIC, 2018), posição que segue até os dias atuais.

2.1.1 Produção e consumo de café no Brasil

O Brasil é o “Maior produtor e exportador de café e segundo maior consumidor do produto no mundo, o produto, no Brasil, figura entre os dez principais setores exportadores, estando na 5ª posição.” (MAPA, 2017, não p.). Somos responsáveis pela produção de 30% de todo o café comercializado mundialmente, seguido de Vietnã e Colômbia que produzem 19 e 9,4%, respectivamente (ABIC, 2016).

“Segundo o Balanço Comercial do Agronegócio, em dezembro de 2016, o produto representou 9,8% das exportações brasileiras, movimentando o montante de US\$ 600,74 milhões.” (MAPA, 2017, não p.).

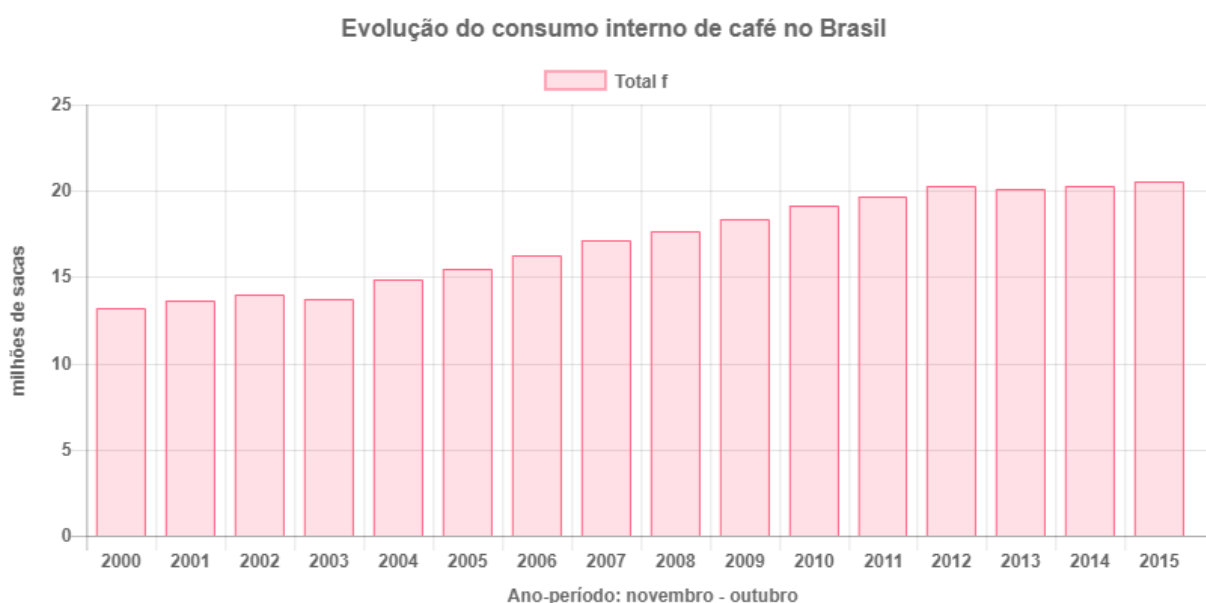
O parque cafeeiro está estimado em 2,22 milhões de hectares, distribuindo-se em 15 Estados: Acre, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rondônia e São Paulo. Com dimensões continentais, o país possui uma variedade de climas, relevos, altitudes e latitudes que permitem a produção de uma ampla gama de tipos e qualidades de cafés. (MAPA, 2017, não p.).

Fato que possibilita atender às diferentes demandas mundiais, referentes ao paladar e até aos preços (MAPA, 2017). O Brasil cultiva basicamente duas espécies de café, o café arábica e o café robusta, os quais apresentam uma grande variedade de linhagens (MAPA, 2017). O café arábica (*Coffea arabica* L.) predomina nas lavouras de Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Bahia, Rio de Janeiro e em parte do Espírito Santo. Já o café robusta ou conilon (*Coffea canephora*), predomina nas lavouras do Espírito Santo, em Rondônia e em parte da Bahia e de Minas Gerais, este é usado para a fabricação de cafés solúveis, pois, apresenta menos acidez e teor de cafeína maior (MAPA, 2017).

De acordo com dados do 4º Levantamento da Safra de Café de 2016, da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab¹, 2016 citado por MAPA, 2017), a safra brasileira alcançou 51,37 milhões de sacas de 60 Kg de café beneficiado, sendo os principais estados produtores: Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Rondônia, Paraná, Rio de Janeiro, Goiás e Mato Grosso, que correspondem por cerca de 98,6% da produção nacional.

O consumo de café no Brasil tem crescido continuamente, em 2015, houve um aumento de 2,1% em relação a 2014, chegando à marca de 20,508 milhões de sacas consumidas internamente, conforme a FIGURA 1 (XAVIER; LISBOA; LULA, 2017). O consumo per capta também sofreu um leve aumento, passando de 4,90Kg/habitante/ano de café torrado e moído (6,12Kg de café verde em grão), o equivalente a 81 Litros/habitante/ano (ABIC, 2016).

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DO CONSUMO INTERNO DE CAFÉ NO BRASIL



FONTE: ABIC (2016).

Toda esta produção e consumo de café leva a geração de uma enorme quantidade de resíduos, dentre estes resíduos está a borra de café que é gerada

¹ Conab. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasil. **Safra de café fecha o ano com produção recorde de 51,37 milhões de sacas.** 2016. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/index.php/ultimas-noticias/1920-safra-de-cafe-fecha-o-ano-com-producao-recorde-de-5137-milhoes-de-sacas-20161222>>. Acesso em: 25 abr. 2018.

após o processo de produção da bebida de café líquida (XAVIER; LISBOA; LULA, 2017).

2.1.2 Borra de café

A borra do café é obtida através da produção de café solúvel pelas indústrias, pela produção do café coado convencional ou pela produção do café expresso em cafeterias ou residências (FONSECA, 2013). Segundo a NBR 10004:2004 a borra de café é enquadrada como um resíduo classe II A - não inerte, o qual apresenta solubilidade em água, biodegradabilidade e combustibilidade. Atualmente a borra de café não recebe uma destinação específica durante o seu descarte, e quando despejada indiscriminadamente no meio ambiente pode prejudicar os solos e os recursos hídricos (SANTOS, 2010).

Os usos alternativos para esse tipo de resíduo são para produção de ração animal, utilização como combustível pela queima em caldeiras e produção de adubo (VEGRO; CARVALHO², 2006 citado por FONSECA, 2013). Podemos também adotar a borra na produção de adsorventes. “Estudos realizados com a borra de café demonstraram que a sua estrutura morfológica consiste de poros profundos e homogêneos, diâmetro médio dos grãos de 389,18 µm, quantidade de componentes orgânicos 96,15% e minerais 1,96%.” (FONSECA, 2013, p. 15). Os grupos de superfície encontrados em sua maioria são grupos carboxílicos, grupos hidroxílicos, cetonas e aldeídos (CASTRO, 2009; FONSECA, 2013). Pela composição elementar pode-se observar alta presença de carbono e oxigênio na borra de café (TABELA 1).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA BORRA DE CAFÉ

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Borra de café	53	1,6	7,3	38,1

FONTE: Castro (2009).

Todas estas características físicas e químicas da borra de café, observadas anteriormente, a direcionam para a produção de adsorventes.

² VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. **Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café.** Inf. Econ., v. 24, p. 9-16, 2006.

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo em que moléculas, átomos ou íons de um líquido ou gás são retidos por uma superfície sólida. O material retido é chamado adsorvato, enquanto o outro é denominado adsorvente (COELHO, 2006). Quando os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN³, 1984 citado por NASCIMENTO et al., 2014). “O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente.” (CLARK, 2010, p. 24).

A adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química (NASCIMENTO et al., 2014). “No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular.” (NASCIMENTO et al., 2014, p. 14). Já a quimissorção, difere-se envolvendo a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química (NASCIMENTO et al., 2014, p. 14). Isso acaba gerando uma nova ligação química e bem mais forte que no caso da fisissorção.

A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST⁴, 1997 citado por NASCIMENTO et al., 2014). De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e química é que a adsorção química é altamente específica já a adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (NASCIMENTO et al., 2014).

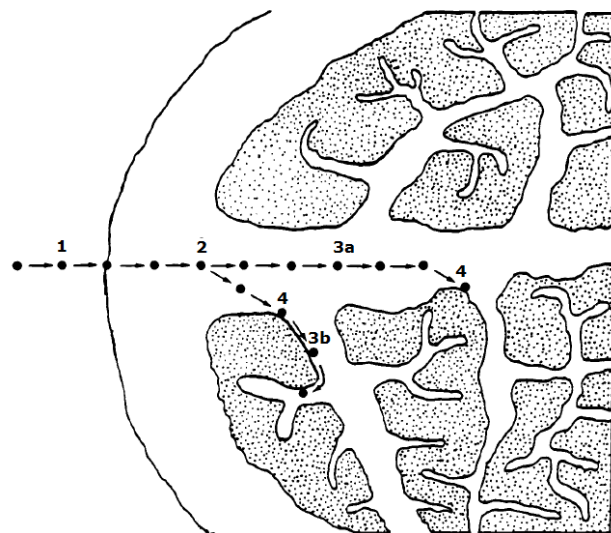
Pode-se dizer que a adsorção ocorre em estágios, de maneira simplória em 4 etapas conforme a FIGURA 2 (SCHEUFELE, 2014).

³ RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

⁴ ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

- Etapa 1: Nesta etapa ocorre o movimento das moléculas do adsorvato em meio a solução líquida até a camada-limite de líquido existente nas proximidades da superfície externa do adsorvente;
- Etapa 2: Nesta fase adsorvato é transportado por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;
- Etapa 3: Aqui, ocorre o transporte do adsorvato no interior dos poros por uma combinação de (a) difusão molecular pelo líquido contido no interior dos poros e (b) difusão ao longo da superfície do adsorvente, esta etapa é denominada difusão interna;
- Etapa 4: Nesta etapa ocorre a interação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, ou seja, ocorre propriamente dito a adsorção, podendo envolver vários mecanismos, como por exemplo: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

FIGURA 2 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ADSORÇÃO EM ADSORVENTES POROSOS



FONTE: Scheufele (2014).

Há fatores que influenciam o processo de adsorção e estes são: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014).

Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (CLARK, 2010). “Entretanto, biomassas também

são largamente utilizadas em processos adsorptivos devido à grande disponibilidade e baixo custo.” (NASCIMENTO et al., 2014, p. 195). O efeito das biomassas vem sendo estudado no tratamento de efluentes, pois processos de adsorção usando biomassas como adsorvente é uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos resíduos (Souza et al.⁵, 2011 citado por ZANON, 2013).

Em resumo o processo de adsorção possui custo inicial baixo, flexibilidade e simplicidade de projeto, fácil operação, maior remoção de substâncias orgânicas não afetada por substâncias tóxicas (SCHEUFELE, 2014).

2.2.1 Produção de adsorventes

Segundo Fonseca (2013), para se produzir algum tipo de adsorvente são necessários três principais procedimentos: a escolha do material precursor, o tipo de tratamento térmico aplicado ao precursor e o tratamento químico elegido para a produção do mesmo.

Basicamente, o processo de produção de um adsorvente consiste de uma etapa de pirólise (modificação química do material), seguida de uma etapa de oxidação (aumentar o número de poros) (COONEY⁶, 1999 citado por NASCIMENTO et al., 2014). “O processo de pirólise, também conhecido como carbonização, ocorre em temperaturas de até 800°C e possui a função de remover os materiais voláteis como CO, H₂, CO₂ e CH₄. O ideal é que ocorra em uma atmosfera inerte.” (BOLIGON, 2015, p. 25). Nesta etapa são formados os poros, porém estes ainda estão obstruídos necessitando então de uma desobstrução, o qual a etapa seguinte, denominada tratamento químico fará o trabalho (BOLIGON, 2015).

“O tratamento pode ser físico ou químico e os objetivos principais são desobstruir os poros formados na etapa anterior e modificar algumas características como estrutura dos poros, superfície química e a área superficial.” (BOLIGON, 2015, p. 26). A matéria-prima reage com compostos químicos que podem promover o

⁵ SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M.; Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2 (2011) 123-126. Disponível em: <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/255/203>. Acesso em 19/01/2013.

⁶ COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

aumento da porosidade do material, ou o estabelecimento de novos sítios ativos específicos para um dado adsorvato (SCHEUFELE, 2014).

Além do tempo e temperatura do processo, o agente químico e sua concentração são variáveis que irão influenciar nas características do adsorvente (AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011; BOLIGON, 2015). “Várias substâncias podem ser utilizadas como agente químico, a escolha irá depender da matéria-prima utilizada e das características desejadas no adsorvente.” (BOLIGON, 2015, p. 26).

“No tratamento químico é possível preparar o adsorvente em uma única etapa. Neste caso, os tratamentos térmico e químico ocorrem simultaneamente, na presença de agentes químicos desidratantes, como ZnCl_2 , H_2SO_4 , KCl , NaOH , KOH , K_2CO_3 e H_3PO_4 , entre outros.” (CASTRO, 2009, p. 09). “O material precursor deve ser previamente impregnado com uma solução contendo o agente químico e, posteriormente, tratado em temperatura geralmente mais amena que na ativação física, podendo variar de 350°C a 900°C .” (CASTRO, 2009, p. 09).

“Após este processo, o agente químico e seus produtos de decomposição são removidos, por meio da lavagem com água ou uma solução ácida/básica, expondo a estrutura porosa do adsorvente.” (CASTRO, 2009, p. 09).

Para Castro (2009), a maior vantagem deste tipo de processo é a economia energética, que normalmente exige temperaturas menores, e na maioria dos casos mostra maior rendimento possibilitando um controle maior sobre as características físico-químicas do produto final.

2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, este tipo de análise pode fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional. Para a formação da imagem, é necessário interação do feixe de elétrons. (NASCIMENTO et al., 2014, p. 215).

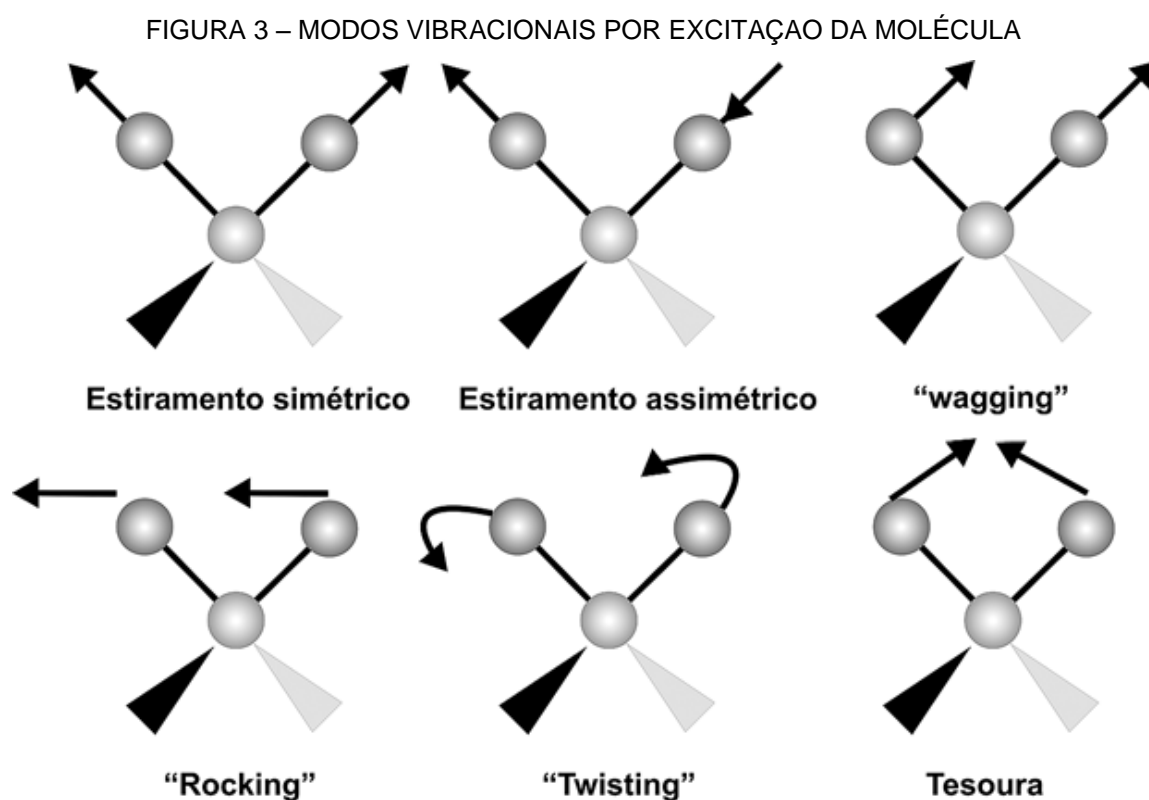
É preciso que a amostra seja condutora, caso a amostra não seja condutora é possível torná-la condutora através de vários processos de deposição de material condutor (NASCIMENTO et al., 2014). As camadas de material condutor depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais

elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem (NASCIMENTO et al., 2014). “Geralmente, o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd), platina (Pt) ou grafite.” (NASCIMENTO et al., 2014, p. 216).

“A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem sido empregada para observar a morfologia física da superfície de adsorventes, complementando a caracterização do material.” (SCHEUFELE, 2014, p. 22).

2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

“A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas. Estas correspondem a níveis de energia da molécula, chamados níveis vibracionais.” (SCHEUFELE, 2014, p. 22). Tais vibrações e rotações podem ser observadas na FIGURA 3.



FONTE: Nascimento (2014).

“Nesta técnica um raio monocromático de luz infravermelha incide sobre a amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada.” (SCHEUFELE, 2014, p. 22). Esta operação é realizada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (normalmente $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$), denominado região do infravermelho médio que está situada entre a região do visível e a região de micro-ondas dentro do espectro eletromagnético (NASCIMENTO et al., 2014).

A partir destes resultados elabora-se um gráfico, no qual se identificam as bandas que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, já que cada composto fornece uma banda em um determinado comprimento de onda (HOLLER⁷, 2009 citado por SCHEUFELE, 2014).

Os grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes são importantes para ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Através da análise de infravermelho é possível identificar compostos e grupamentos funcionais que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (NASCIMENTO et al., 2014). E partindo dos grupos funcionais podemos sugerir a composição do material em questão.

2.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

“A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é basicamente outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho.” (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005, p. 123). A RMN estuda a interação da radiação na frequência das ondas de rádio com núcleos atômicos em um campo magnético forte (COLNAGO; MARCONCINI, 2018).

Alguns núcleos atômicos são capazes de absorver a energia de determinada radiação eletromagnética (COLNAGO; MARCONCINI, 2018). “A espectroscopia de RMN analisa a frequência correspondente a esta energia e o tempo em que os núcleos (após irradiação) levam para voltar à temperatura ambiente.” (COLNAGO;

⁷ HOLLER, F.J, SKOOG, D.A., CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 Ed., Porto Alegre-RS, Editora Bookman, 2009.

MARCONCINI, 2018, não p.). Este tempo de resfriamento é conhecido como tempo de relaxação.

Os núcleos atômicos que estão sujeitos a ambientes químicos e magnéticos diferentes absorvem energia em uma frequência específica e podem ser diferenciados dentro de uma mesma molécula. Da mesma forma, a movimentação molecular e as interações com ambientes magnéticos distintos fazem com que o tempo de relaxação entre os núcleos seja diferente. O tempo de relaxação fornece informações sobre a composição química e as propriedades físico-químicas da amostra. (COLNAGO; MARCONCINI, 2018, não p.).

Quando o sistema está em ressonância a energia é absorvida pela amostra, que passa para o estado de energia mais alta, daí resultando o espectro (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). “Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades.” (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005, p. 123).

Todos os núcleos possuem carga, o momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos do número de *spin* I , que pode assumir os valores 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{1}{2}$ etc. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Vários núcleos possuem números de *spin* I , igual a $\frac{1}{2}$ como é o caso do ^1H e ^{13}C (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Mesmo com os *spin* I iguais esses compostos possuem aspectos diferentes durante a análise, os picos de ^{13}C distribuem-se em uma faixa mais ampla em comparação com a faixa dos ^1H e os núcleos de ^{13}C são muito menos abundantes e muito menos sensíveis do que os do ^1H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). “A interação simultânea dos espectros de ^1H e ^{13}C dá informações complementares.” (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005, p. 198). O que permite verificar a existência de compostos e também a eficiência de um processo.

2.6 ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO

As gorduras animais são geralmente classificadas como sebos, gorduras que se apresentam em estado sólido em temperatura ambiente, dada a sua composição percentual ser elevada em ácidos graxos saturados, principalmente o esteárico (GOMES; SOUZA; BARICCATTI, 2008). Já gorduras de frango é uma exceção, classificadas como óleo de frango, por causa também da sua composição

percentual, neste caso com valores baixos de ácido esteárico, apresentando-se em estado líquido a temperatura ambiente (GOMES; SOUZA; BARICCATTI, 2008).

O Brasil ocupa o segundo lugar no ranking de produção mundial de carne de frango, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, de acordo com a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA, 2017), em 2016 o Brasil produziu 12,90 milhões de toneladas de carne de frango, e o estado do Paraná foi quem liderou a posição de abate de aves no País, abatendo 33,46% de toda produção nacional.

Segundo a Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB, 2018), o Paraná abateu 1,83 bilhões de aves em 2016, gerando 4,11 milhões de toneladas de carne de frango. De acordo com Gomes, Souza e Baricatti (2008) no abate de aves são descartadas, entre vísceras, sangue, penas e quebras (ossos, peles, rejeitos), cerca de 30,0% do peso da ave viva, desse percentual de resíduos são extraídos 11,3% de óleo.

O óleo de frango pode ser empregado como matéria-prima na produção de biodiesel. O uso de gorduras animais colabora para a redução de impactos ambientais e é um atrativo econômico para a produção de biodiesel, pois a grande quantidade de resíduos produzida implica em baixo custo e disponibilidade imediata da matéria-prima (BARROS; JARDINE; 2017).

Entretanto, a gordura animal, normalmente, apresenta um número elevado de ácidos graxos livres, que durante a produção do biodiesel promovem a formação de sabões ao invés do biocombustível, diminuindo a eficiência do processo e interferindo no processo de purificação (BARROS; JARDINE; 2017). Devido a isto é necessário um processo de desacidificação do óleo antes de usá-lo na fabricação do biodiesel, e é neste ponto que o uso de adsorventes entra. A TABELA 2 traz um perfil composicional do óleo de frango.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE FRANGO

Ácidos Graxos (%)	Gordura de frango
C14:0 mirístico	0,6
C16:0 palmítico	24,7
C16:1 palmitoléico	7,1
C18:0 esteárico	6,0

Ácidos Graxos (%)	Gordura de frango
C18:1 oleico	43,4
C18:2 linoleico	17,2
C18:3 α -linolênico	1,0
Σ Saturados	31,3
Σ Monoinsaturados	50,5
Σ Poliinsaturados	18,2

FONTE: CHIU et al. (2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os principais equipamentos, vidrarias e reagentes necessários para esse estudo estão relacionados a seguir:

Equipamentos: agitador magnético com aquecimento modelo SL-91 da SOLAB, balança analítica SHIMADZU modelo AY220 com precisão de $\pm 0,0001$, capela de exaustão de gases com mini exaustor centrífugo QUALITAS modelo MCQ200M4, chapa aquecedora da NOVATECNICA modelo NT-339, estufa com circulação e renovação de ar modelo SL-102 da SOLAB, forno mufla ZEZIMAQ com capacidade de até 1200 graus, medidor de pH MS TecnoPON modelo mPA210 e termômetro de mercúrio.

Vidrarias e outros utensílios: balão volumétrico de 250 e 1000 mL, béquer de 50, 100, 600 e 1000 mL, bureta, erlenmeyer de 250 mL, funil, pipeta graduada de 10 mL, provetas de 25 e 100 mL, barra magnética, espátula, papel filtro, pipetas Pasteur.

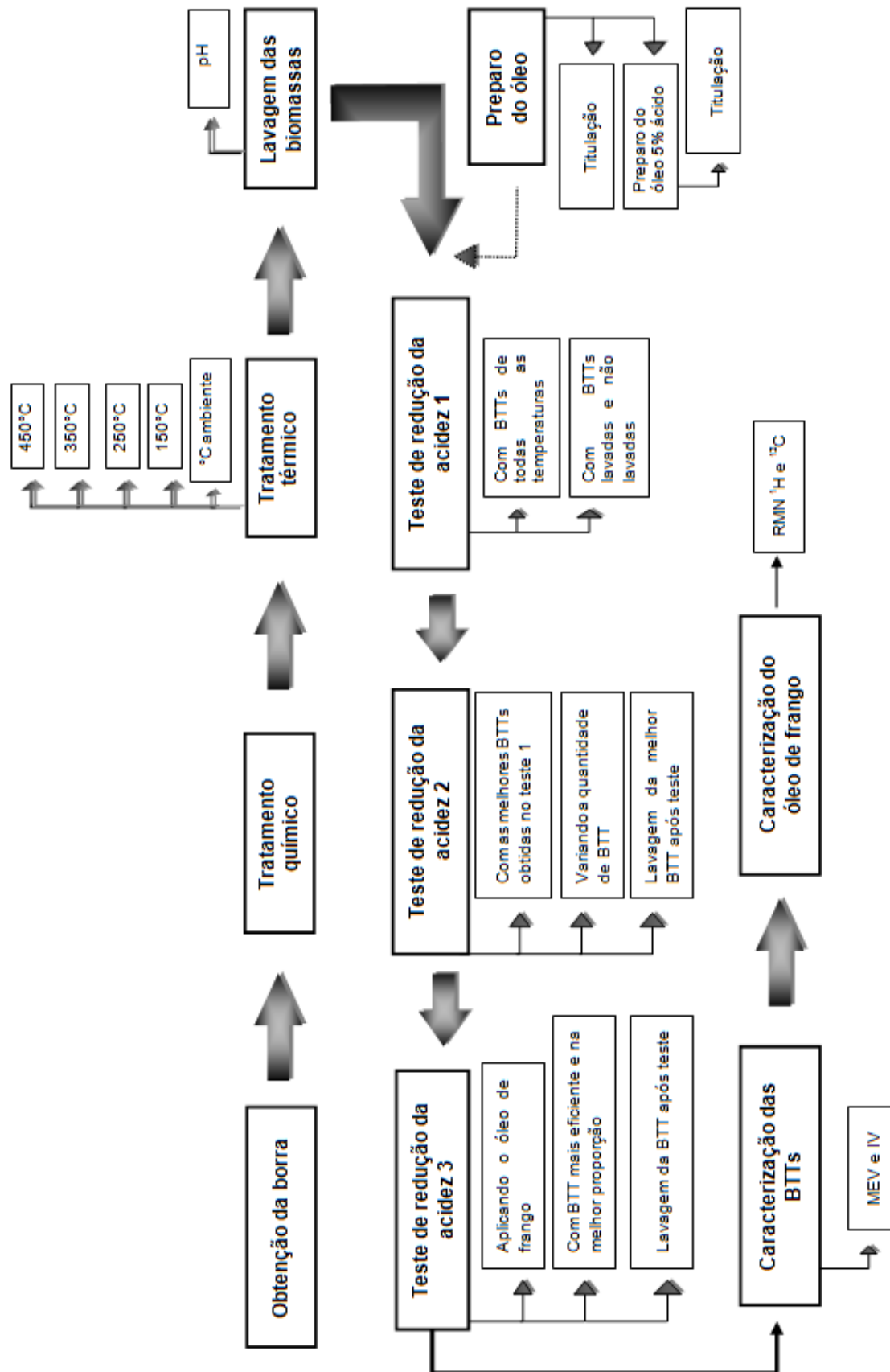
Reagentes: ácido oleico, álcool etílico absoluto P.A – A.C.S da Synth, bicarbonato de sódio P.A – A.C.S da ALPHATEC, éter etílico P.A da NUCLEAR, hexano P.A – A.C.S da ALPHATEC, hidróxido de sódio P.A – A.C.S da ALPHATEC, fenolftaleína, óleo de frango, óleo de soja Coamo[®].

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Local de realização do experimento

O desenvolvimento deste trabalho se deu integralmente no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Federal Do Paraná – Setor Palotina, localizado na cidade de Palotina, Paraná. Na FIGURA 4 está ilustrada esquematicamente a sequência do trabalho.

FIGURA 4 – FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL



FONTE: O Autor (2018).

3.2.2 Preparo da biomassa tratada termicamente

3.2.2.1 Obtenção da borra

A borra de café usada para produzir as BTTs foi obtida a partir do preparo do café torrado e moído Três Corações® (adquirido no comercio local de Palotina - PR). Foi filtrado 100 g de café em 1 Litro de água destilada a 90°C, após a borra proveniente da filtragem foi levada a estufa a 100°C por 24 horas de secagem.

3.2.2.2 Tratamento químico

O tratamento químico foi feito com bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A borra foi impregnada com NaHCO_3 e água destilada, onde a concentração adicionada de NaHCO_3 foi equivalente a 10% da massa inicial da borra de café seca.

Para cada 30 gramas de borra seca, adicionou-se 10% de NaHCO_3 e 100 mL de água destilada. Em seguida a mistura foi aquecida em chapa de aquecimento até 50°C, quando ligou-se a agitação permanecendo por 1 hora. Após este período o agitador magnético foi desligado e a temperatura elevada para a evaporação quase total da água na mistura. O sistema de aquecimento foi montado em capela de exaustão para que a evaporação fosse mais rápida. Finalmente, a borra impregnada foi seca em estufa a 100°C por 24 horas.

3.2.2.3 Tratamento térmico

Utilizou-se a mufla para transformar as amostras em BTTs. Foram preparadas BTTs com tratamento químico como também BTTs sem o tratamento químico, as temperaturas e nomenclaturas aplicadas a cada tratamento estão descritas na TABELA 3.

TABELA 3 – TRATAMENTOS APLICADOS A BORRA DE CAFÉ

Temperatura aplicada nos tratamentos térmicos	BTT sem tratamento químico	BTT com tratamento químico
T1 °C ambiente	T1SQ	T1Q
T2 150°C	T2SQ	T2Q

Temperatura aplicada nos tratamentos térmicos	BTT sem tratamento químico	BTT com tratamento químico
T3 250°C	T3SQ	T3Q
T4 350°C	T4SQ	T4Q
T5 450°C	T5SQ	T5Q

FONTE: O Autor (2018).

Foram utilizadas as mesmas condições para todas as BTTs, onde a rampa de aquecimento programada foi de 5°C por minuto e quando atingida a temperatura desejada permaneceram por duas horas respectivamente.

3.2.3 Preparo do óleo com acidez conhecida

Preparou-se misturas de óleo/ácido em diferentes proporções, a fim de simular óleos residuais com diferentes teores de acidez e também para se obter a curva analítica. A TABELA 4 ilustra as proporções de óleo e ácido oleico que foram preparadas. O óleo aplicado nos testes de redução da acidez foi o óleo com 5% de acidez.

TABELA 4 - MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA E ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES PROPORÇÕES

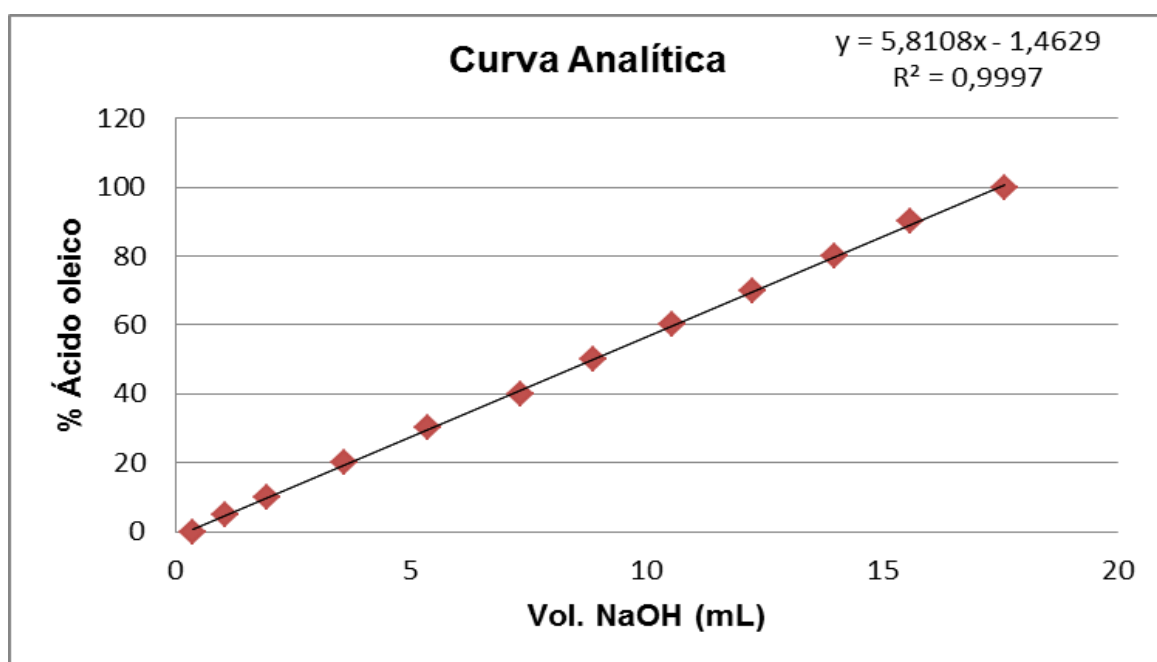
Amostras	Óleo de soja	Ácido oleico
1	100%	0%
2	95%	5%
3	90%	10%
4	80%	20%
5	70%	30%
6	60%	40%
7	50%	50%
8	40%	60%
9	30%	70%
10	20%	80%

Amostras	Óleo de soja	Ácido oleico
11	10%	90%
12	0%	100%

FONTE: O autor (2018).

Titulou-se estas misturas em triplicata para se obter a curva analítica (GRÁFICO 1) utilizando as condições das titulações idem item 3.2.3.1. Os valores de volumes gastos da solução de NaOH foram plotados na curva para se obter uma equação da reta, a qual foi empregada na quantificação da redução de acidez das demais amostras.

GRÁFICO 1 – CURVA ANALÍTICA DAS MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA (0,5 g) E ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES PROPORÇÕES



FONTE: O Autor (2018).

3.2.3.1 Redução da escala de óleo utilizada nas titulações

Antes de preparar o óleo com acidez conhecida para testar as biomassas, tentou-se diminuir a escala de óleo utilizada nas titulações segundo a metodologia do Instituto Adolf Lutz (ZENEBON; PASCUET, 2008).

Titulou-se um óleo de soja puro para definir a quantidade em gramas a serem usadas em cada titulação, estas titulações foram feitas em duas

quintuplicatas, a primeira utilizando 2 gramas e a segunda utilizando 0,5 gramas de óleo de soja com o intuito de avaliar a redução da escala de óleo. O óleo foi dissolvido em uma mistura de 25 mL de éter etílico/etanol na proporção de 2:1, com duas gotas de fenolftaleína utilizando uma solução de NaOH 0,1M (ZENEBO; PASCUET, 2008). Assim, todas as titulações feitas durante o experimento seguiram a metodologia adaptada do Instituto Adolf Lutz com 0,5 gramas de óleo.

3.2.4 Lavagem das BTTs preparadas

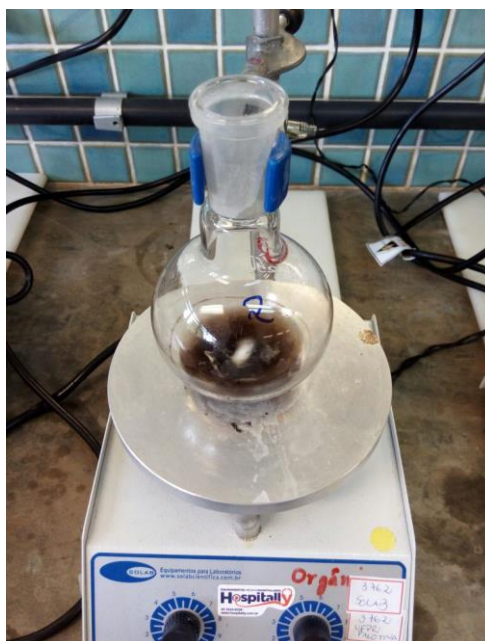
A lavagem foi feita em metade das BTTs preparadas. Colocando 2 gramas de biomassa mais 100 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL e mantendo-os sob agitação em velocidade média por 30 minutos em temperatura ambiente, depois disso as BTTs foram filtradas e levadas para a estufa a 100°C por 24 horas de secagem. Após a lavagem foi medido o pH das águas resultantes.

3.2.5 Testes de redução da acidez

Os testes de redução da acidez foram realizados em todas as BTTs. Realizaram-se três testes, o primeiro teste englobou todas as BTTs (com e sem tratamento químico e com e sem a lavagem das mesmas). O segundo teste foi feito com as melhores BTTs do teste 1 porém variando as quantidades de BTT aplicadas. O terceiro teste utilizou a melhor BTT e proporção do teste 2 e aplicou-se o óleo de frango.

Os teste 1 foi executado com 0,5 gramas de cada BTT, que foram colocadas em um balão volumétrico de 250 mL juntamente com 2 gramas do óleo 5% ácido dissolvido em 20 mL de hexano. Estes permaneceram em contato sob agitação leve por 2 horas numa temperatura de 24°C (FIGURA 5).

FIGURA 5 - PROCEDIMENTO REALIZADO NOS TESTES DE REDUÇÃO DA ACIDEZ



FONTE: O Autor (2018).

Em seguida filtrou-se em papel filtro com funil simples. Ao filtrado (BTT) adicionou-se mais 20 mL de hexano para que todo óleo que ainda estivesse adsorvido na BTT pudesse ser dissolvido pelo hexano. Depois da evaporação do hexano a temperatura ambiente, titulou-se este óleo resultante em triplicata com uma solução de NaOH (0,01M).

O teste 2 foi realizado em 8 ensaios, aplicando quantidades diferentes de BTT em cada um, conforme a TABELA 5. A quantidade de óleo aplicada foi de 4 gramas em cada teste, e as condições utilizadas (tempo, temperatura, velocidade de agitação e quantidade de reagente) foram as mesmas aplicadas no teste 1.

TABELA 5 - TESTE DE REDUÇÃO DA ACIDEZ VARIANDO AS QUANTIDADES DE BTT

Ensaio	Quantidade de BTT (g)	Quantidade de óleo (g)
E1	0,1	4
E2	0,2	4
E3	0,4	4
E4	0,6	4
E5	0,8	4
E6	1,0	4

Ensaio	Quantidade de BTT (g)	Quantidade de óleo (g)
E7	1,5	4
E8	2,0	4

FONTE: O autor (2018).

Após o teste 2 fez-se a lavagem das BTTs que apresentaram os melhores resultados (idem item 3.2.5.1) e seguiu-se para o terceiro teste utilizando a melhor BTT e proporção do teste 2 e aplicando o óleo de frango, que antes de passar pelo teste foi determinada sua acidez por titulação segundo a metodologia do Instituto Adolf Lutz (ZENEBON; PASCUET, 2008) adaptada para este experimento. As BTTs deste teste também passaram por lavagem após teste. As condições utilizadas aqui (teste 3) também foram as mesmas aplicadas aos testes 1 e 2.

Os testes 1 e 2 foram executados uma única vez já o teste 3, que utilizou o óleo de frango, foi feito em triplicata.

3.2.5.1 Lavagem da BTT após testes de redução da acidez

Verificou-se que a BTT mais eficaz estava retendo massa de óleo. Para comprovar a suposição que tínhamos sobre o acontecido, fez-se então, após o teste de redução da acidez uma lavagem com hexano na BTT testada. Após sair do teste, a BTT foi pesada e seguiu para a lavagem com 100 mL de hexano durante 30 minutos sob agitação vigorosa. Passado o tempo filtrou-se este hexano da lavagem e ainda adicionou-se mais 100 mL de hexano pelo filtro que retivera a BTT, o volume de hexano proveniente da lavagem e filtração foi evaporado e após, titulou-se o óleo que restou.

3.2.6 Caracterização das BTTs

3.2.6.1 MEV

Para esta análise utilizou-se o microscópio eletrônico da TESCAN modelo VEGA3. As amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada (5 nm) de

ouro na superfície (*sputtering*). As micrografias foram obtidas em aumentos de 500 e 20.000 vezes em módulo SE com detector de elétrons secundários.

3.2.6.2 IV e RMN

As análises de IV e RMN foram realizadas no Laboratório de Síntese Orgânica Prof. Warner Bruce Kover do Instituto de Química de São Carlos–Universidade de São Paulo (IQSC–USP)

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas num equipamento BrukerTM AlphaT ATR-FTIR com cristal de ZnSe.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos na central analítica do IQSC-USP em um equipamento BrukerTM-400 Ultrashield NMR. As amostras foram dissolvidas em 0,6 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3 ; Cambridge Isotope LaboratoriesTM, USA). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente (25°C) utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIMINUIÇÃO DA ESCALA DE ÓLEO UTILIZADA NAS TITULAÇÕES

A maioria das pesquisas consultadas utilizam 2 g de óleo para realizarem as titulações, grande parte delas segue a metodologia do Instituto Adolf Lutz (ZENEBO; PASCUET, 2008). No entanto, neste experimento fez-se o teste utilizando 2 g e 0,5 g de óleo na titulação e o resultado foi que entre um valor e outro não houve diferença no resultado final, portanto adotamos a utilização da metodologia adaptada do Instituto Adolf Lutz com 0,5 g de óleo nas titulações.

4.2 ACIDEZ DAS ÁGUAS PROVENIENTES DAS LAVAGENS DAS BTTS

TABELA 6 - PH DAS ÁGUAS QUE FIZERAM AS LAVAGENS DAS BTTS SEM TRATAMENTO QUÍMICO

Tratamentos	pH
T0SQ	6,1
T1SQ	6,1
T2SQ	5,8
T3SQ	9,7
T4SQ	10,5
T5SQ	10,4

FONTE: O Autor (2018).

TABELA 7 - PH DAS ÁGUAS QUE FIZERAM AS LAVAGENS DAS BTTS COM TRATAMENTO QUÍMICO

Tratamentos	pH
T0Q	5,2
T1Q	10,3
T2Q	9,9
T3Q	11,1
T4Q	10,9

T5Q

11,5

FONTE: O Autor (2018).

Os valores de pHs para os dois tipos de BTTs variaram, mas na maior parte dos tratamentos temos valores de pHs básicos. Observando os valores de pH da TABELA 6 nota-se neutralidade nas BTTs com temperatura abaixo de 150°C e basicidade acima de 250°C, já na TABELA 7 todos são básicos, isso porque estas biomassas foram tratadas com bicarbonato de sódio, substância naturalmente básica.

Castro (2009) estudou em seu trabalho carvões ativados obtidos a partir da borra de café tratados quimicamente com vapor d'água, CO₂ e K₂CO₃. Observou então, que houve um aumento na capacidade de remoção do corante azul de metileno em superfícies básicas conseguindo o melhor resultado em pH 11.

Neste trabalho, a BTT que recebeu lavagem mais eficiente obteve pH 11,1 (T3Q). Esse resultado sugere que grupos superficiais gerados durante o tratamento químico com NaHCO₃ são desprotonados (CASTRO, 2009), gerando sítios negativos que favorecem a adsorção de ácidos como o ácido oleico.

4.3 TESTES DE REDUÇÃO DA ACIDEZ

4.3.1 Teste 1: Utilizando todas as BTTs

As BTTs que não receberam o tratamento químico foram as que apresentaram valores mais baixos de redução da acidez (TABELA 8). Todas elas não alcançaram resultados consideráveis, com médias de redução da acidez igual a 2,5% e 3,7% para as BTTs não lavadas e lavadas respectivamente. Onde a mais eficiente foi a BTT T2SQ com lavagem, conseguindo reduzir 6,3% da acidez do óleo.

TABELA 8 – RESULTADOS DO TESTE 1 PARA AS BTTs SEM TRATAMENTO QUÍMICO

Tratamentos	Redução da acidez do óleo (%)	
	Sem lavagem	Com lavagem
T1SQ	4,5%	2,6%

Tratamentos	Redução da acidez do óleo (%)	
	Sem lavagem	Com lavagem
T2SQ	1,8%	6,3%
T3SQ	1,4%	3,8%
T4SQ	1,7%	1,8%
T5SQ	2,9%	4,1%

FONTE: O Autor (2018).

Podemos observar que as BTTs sem tratamento químico e com lavagem prévia tiveram um resultado um pouco mais positivo, de 32,4%, comparado com as BTTs que não foram lavadas. Pode-se justificar este resultado devido à retirada de impurezas e cinzas. A lavagem das mesmas tinha por objetivo limpar os poros que foram formados durante o tratamento térmico e consequentemente disponibilizar mais espaço para reduzir a acidez.

Partindo para as BTTs com tratamento químico, estas foram as que mais reduziram a acidez do óleo dentre as demais, todas elas se mostraram eficientes destacando-se as BTTs sem lavagem prévia (TABELA 9).

TABELA 9 - RESULTADOS DO TESTE 1 PARA AS BTTs COM TRATAMENTO QUÍMICO

Tratamentos	Redução da acidez do óleo (%)	
	Sem lavagem	Com lavagem
T1Q	21, 8%	0,3%
T2Q	24,6%	6,6%
T3Q	78,5%	33,4%
T4Q	83,0%	11,5%
T5Q	40,0%	13,3%

FONTE: O Autor (2018).

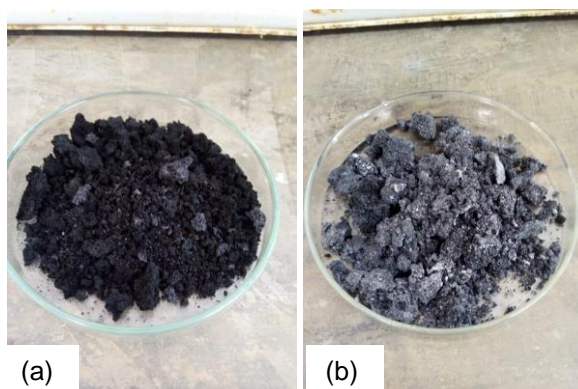
Observando a TABELA 9 vemos que as BTTs T3Q e T4Q sem lavagem prévia foram as melhores, alcançando resultados que nem uma das outras conseguiram. Acredita-se que por causa do NaHCO_3 o rendimento foi maior, como

estas BTTs (T3Q e T4Q) não foram lavadas é possível que tenha acontecido uma interação entre o bicarbonato e o ácido contido no óleo.

4.3.2 Teste 2: Utilizando as melhores BTTs do teste 1 e variando as quantidades adicionadas das mesmas

As BTTs aplicadas no teste 2 foram as BTTs T3Q e T4Q sem lavagem prévia (FIGURA 6).

FIGURA 6 – IMAGEM DAS BTTs (a) T3Q E (b) T4Q NÃO LAVADAS



FONTE: O Autor (2018).

Utilizaram-se as duas BTTs no teste 2 devido à diferença de redução da acidez entre uma e outra não ser tão significativa no teste 1.

TABELA 10 – RESULTADOS DO TESTE 2

Ensaio	Quantidade de BTT (g)	Redução da acidez do óleo (%)	
		BTT T3Q	BTT T4Q
E1	0,1	5,8%	2,5%
E2	0,2	11,8%	4,0%
E3	0,4	19,5%	4,7%
E4	0,6	38,7%	10,9%
E5	0,8	31,3%	16,8%
E6	1,0	65,9%	23,7%
E7	1,5	73,7%	24,7%

Ensaio	Quantidade de BTT (g)	Redução da acidez do óleo (%)	
		BTT T3Q	BTT T4Q
E8	2,0	73,0%	35,6%

FONTE: O Autor (2018).

Os resultados obtidos foram crescentes como já era de se esperar, já que as proporções são gradativamente crescentes.

No teste 1 foi utilizado 0,5 g de BTT e 2 g de óleo. No teste 2 o equivalente a proporção do teste 1 seriam as quantidades do ensaio 6 (TABELA 10), que apenas dobraram as quantias utilizadas, porém nenhuma das duas BTTs alcançou seu resultado obtido no teste 1 (TABELA 9). Isso pode ser justificado, pois as BTTs não foram feitas no mesmo momento, elas possuíam as mesmas condições, mas as BTTs do teste 2 foram feitas posteriormente.

As BTTs T3Q apresentaram os melhores resultados se comparados com as BTTs T4Q, sendo o ensaio 7 o que alcançou o melhor resultado, indicando que a proporção de 1,5 g de BTT para 4 g de óleo é suficiente para reduzir a acidez de tal. O ensaio 8 também ficou bem próximo, com uma diferença quase insignificante. O diferencial é que se 1,5 g de BTT reduz o mesmo tanto de acidez de uma amostra de 2 g então por que usar utilizar 2 g, sendo que no final o resultado será o mesmo e ainda haverá economia de BTT.

Os resultados da BTT T4Q foram abaixo do esperado, o ensaio 6 não alcançou nem um terço do resultado obtido no teste 1 (TABELA 9), nem mesmo a proporção mais alta de BTT conseguiu chegar ao valor de redução obtido no teste 1. Vários fatores podem ter contribuído para estes resultados inferiores ao teste 1 e como já citados, as BTTs não foram preparadas no mesmo momento.

Diante do exposto fica evidente que as BTTs T3Q reduzem mais acidez e são obtidas em condições mais brandas.

4.3.3 Teste 3: Utilizando o óleo de frango e a melhor BTT obtida no teste 2

No teste 3 a BTT T3Q com a proporção utilizada no ensaio 8 (teste 2) foi à escolhida para reduzir a acidez do óleo de frango. Escolheu-se esta, em virtude da quantidade disponível para o ensaio e posterior caracterização. Não havia

quantidade suficiente de amostra entretanto, para trabalhos futuros ou qualquer outro tipo de aplicação se pode optar pela proporção de BTT utilizada no ensaio 7, sem prejuízos conforme mostra a TABELA 10.

O óleo de frango utilizado foi titulado e verificou-se que continha 8,3% de acidez, após o teste a BTT T3Q conseguiu reduzir 53,6% ($\pm 1,1$) desta acidez.

4.4 LAVAGENS DAS BTTS APÓS TESTES DE REDUÇÃO DA ACIDEZ

Durante os testes verificou-se que a BTT mais eficaz estava retendo massa de óleo, devido a isto fez-se a lavagem da BTT com hexano após o testes 2 e 3.

No teste com o óleo 5% ácido a BTT estava retendo 19,4% da mistura, com a lavagem conseguiu-se recuperar 7% deste conteúdo, que por sua vez continha somente 0,1% de acidez indicando que o restante que foi recuperado era éster o qual a BTT estava adsorvendo. No total recuperou-se 86,4% da mistura óleo/ácido testada.

No teste utilizando o óleo de frango a BTT reteve 21,7% do óleo antes da lavagem, após lavar recuperou-se 3,7% totalizando 81,2% de óleo recuperado.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BTTS

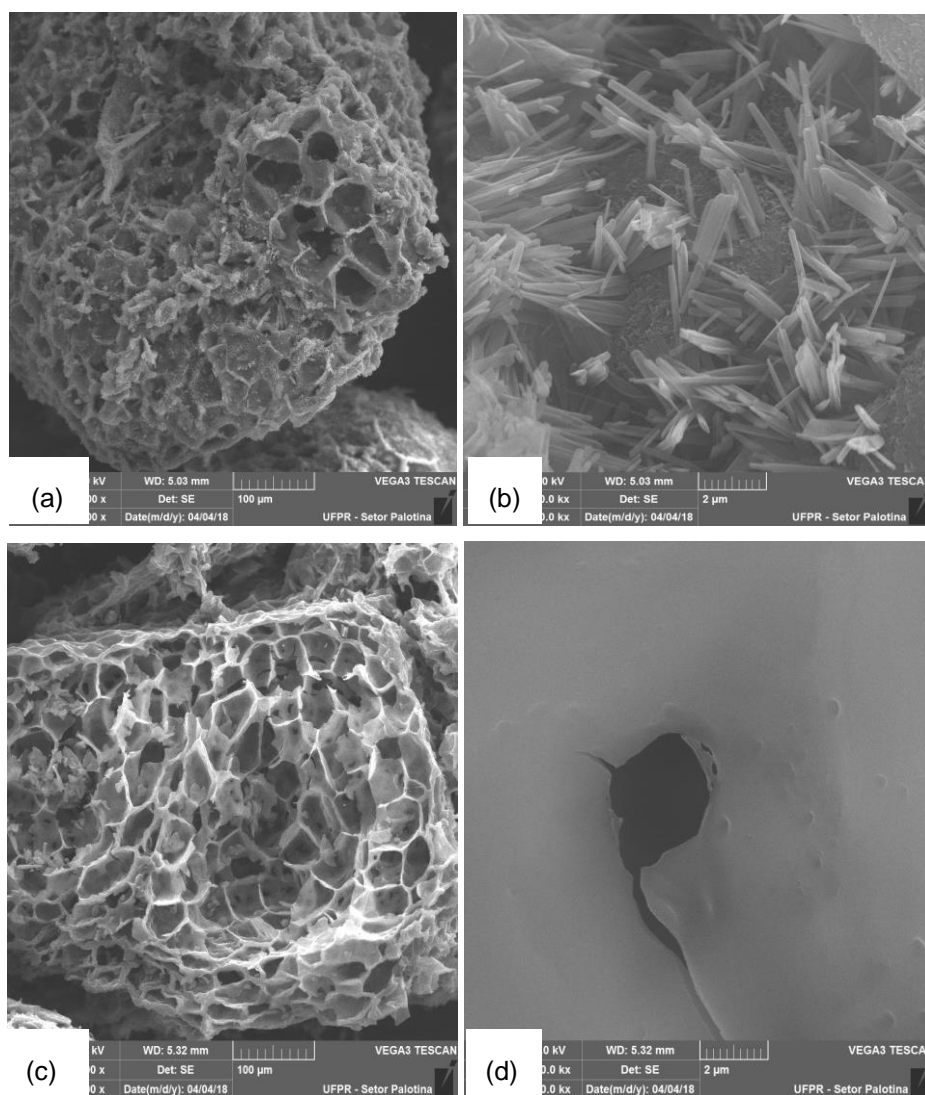
Diferentemente dos outros trabalhos, aqui, primeiro descobriu-se a melhor BTT e depois caracterizou-se a mesma (BTT T3Q sem lavagem). Avaliou-se também as BTTS T3Q lavadas mesmo elas não apresentando resultados plausíveis, desta forma foram caracterizadas 4 amostras:

- Amostra 1: BTT T3Q, não lavada, sem passar por testes;
- Amostra 2: BTT T3Q, lavada sem passar por testes;
- Amostra 3: BTT T3Q, não lavada que passou por testes;
- Amostra 4: BTT T3Q, lavada que passou por testes.

4.5.1 MEV

As Figuras abaixo mostram as micrografias obtidas na análise de MEV. A FIGURA 7 refere-se às amostras 1 e 2, a FIGURA 8 as amostras 3 e 4 citadas no item anterior a este.

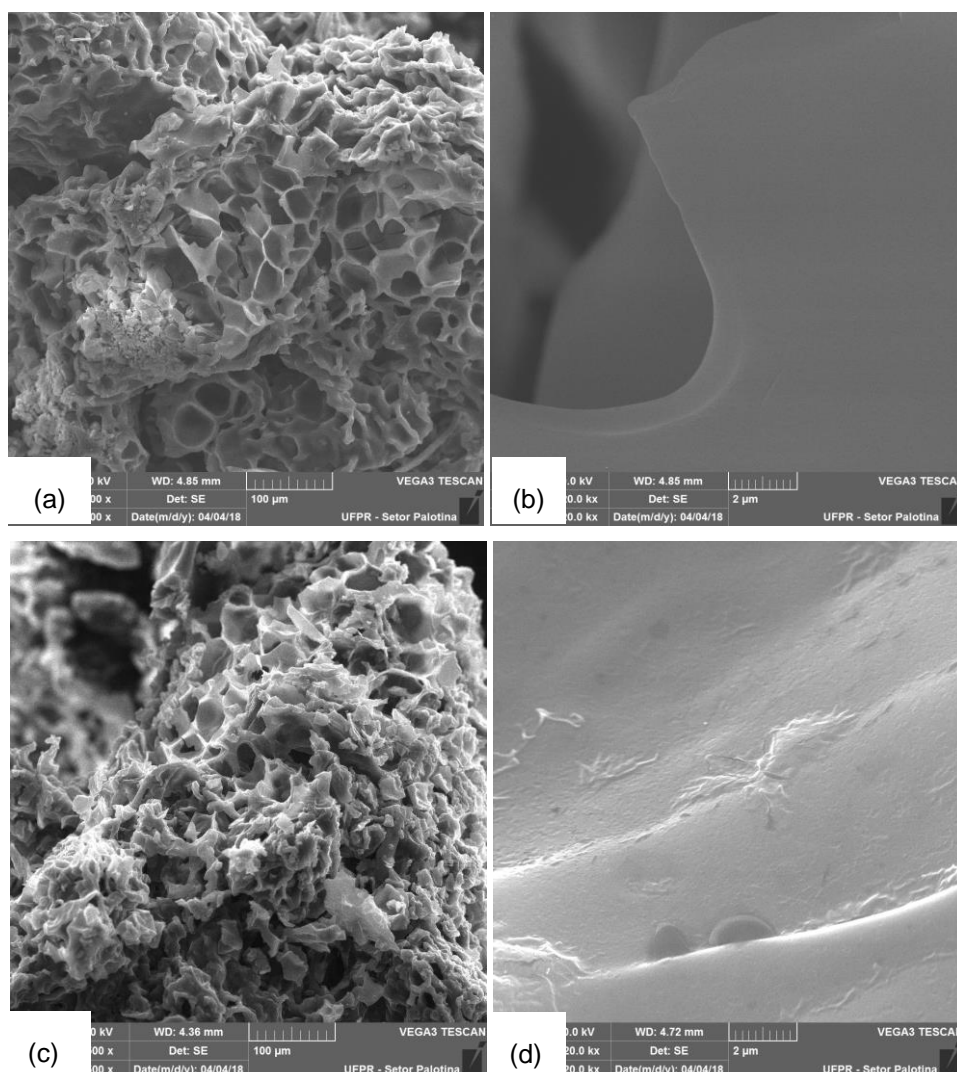
FIGURA 7 – MICROGRAFIAS DA BTT T3Q (a) (b) NÃO LAVADAS, (c) (d) LAVADAS E SEM TESTES, AMPLIADAS (a) (c) 500 E (b) (d) 20.000 VEZES



FONTE: O Autor (2018).

Observando a FIGURA 7 (a) e (c), vemos que após a lavagem da BTT os poros ficaram mais visíveis, o que na FIGURA 7 (a) parece mais obstruído. Na FIGURA 7 (b) vemos que o interior dessa BTT antes da lavagem possui protuberâncias que lembram a forma de cristais, logo na FIGURA 7 (d), após lavagem essas protuberâncias somem restando apenas a cavidade lisa.

FIGURA 8 - MICROGRAFIAS DA BTT T3Q (a) (b) NÃO LAVADAS, (c) (d) LAVADAS E COM TESTES, AMPLIADAS (a) (c) 500 E (b) (d) 20.000 VEZES

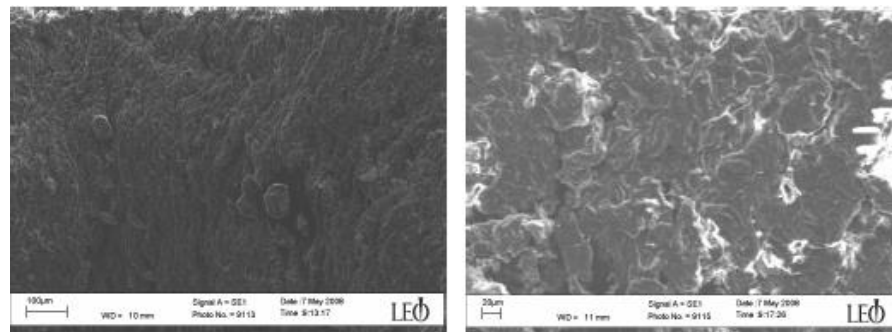


FONTE: O Autor (2018).

A FIGURA 8 (a) e (b) mostra a BTT que teve o melhor rendimento na redução da acidez do óleo, aparentemente, a mesma apresenta uma forma com cavidades regulares. Na FIGURA 8 (c) os poros parecem ter uma obstrução maior se comparamos com a FIGURA 7 (c), na FIGURA 8 (d) observa-se que o interior do poro está relativamente igual ao da FIGURA 7 (d), mesmo após ter passado por testes de redução da acidez, o que pode então justificar a baixa eficiência da BTT lavada.

Na FIGURA 9 temos a micrografia da borra de café caracterizada por Castro (2009) em seu estudo. Em termos de comparação, podemos observar que a morfologia das BTTs produzidas são bem diferentes da morfologia da borra de café *in natura*.

FIGURA 9 – MICROGRAFIAS DA BORA DE CAFÉ

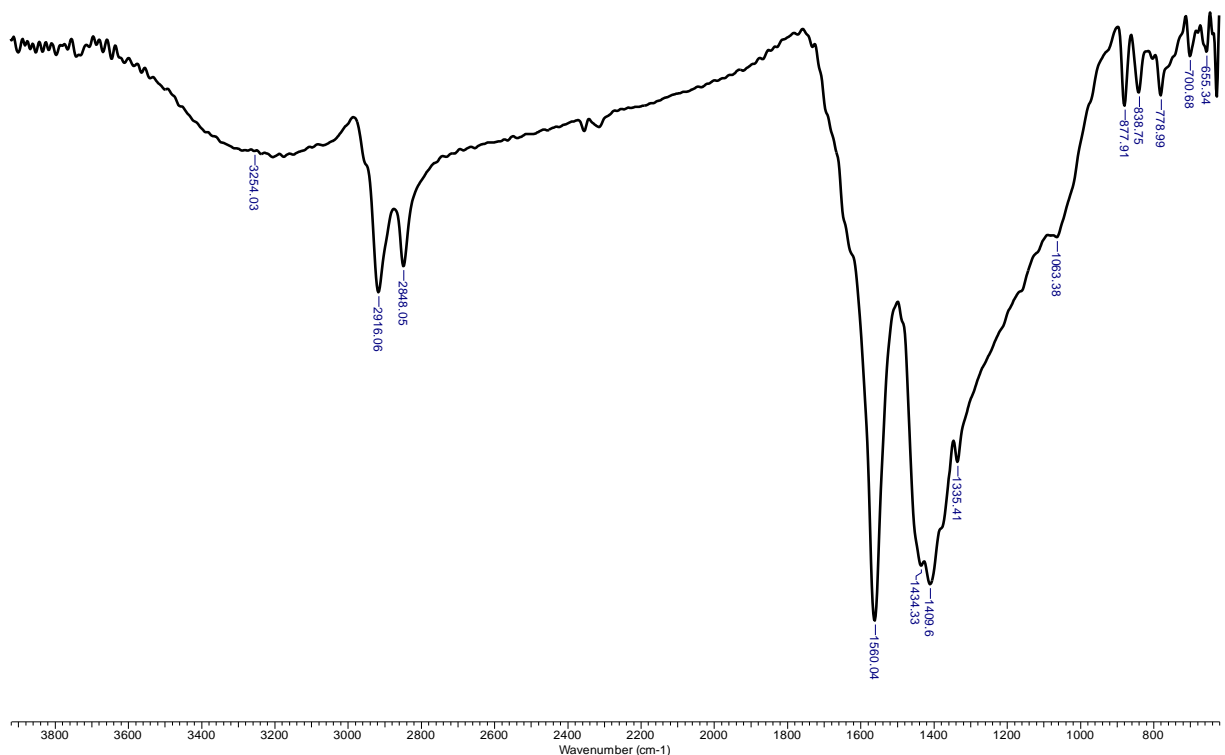


FONTE: Castro (2009).

4.5.2 IV

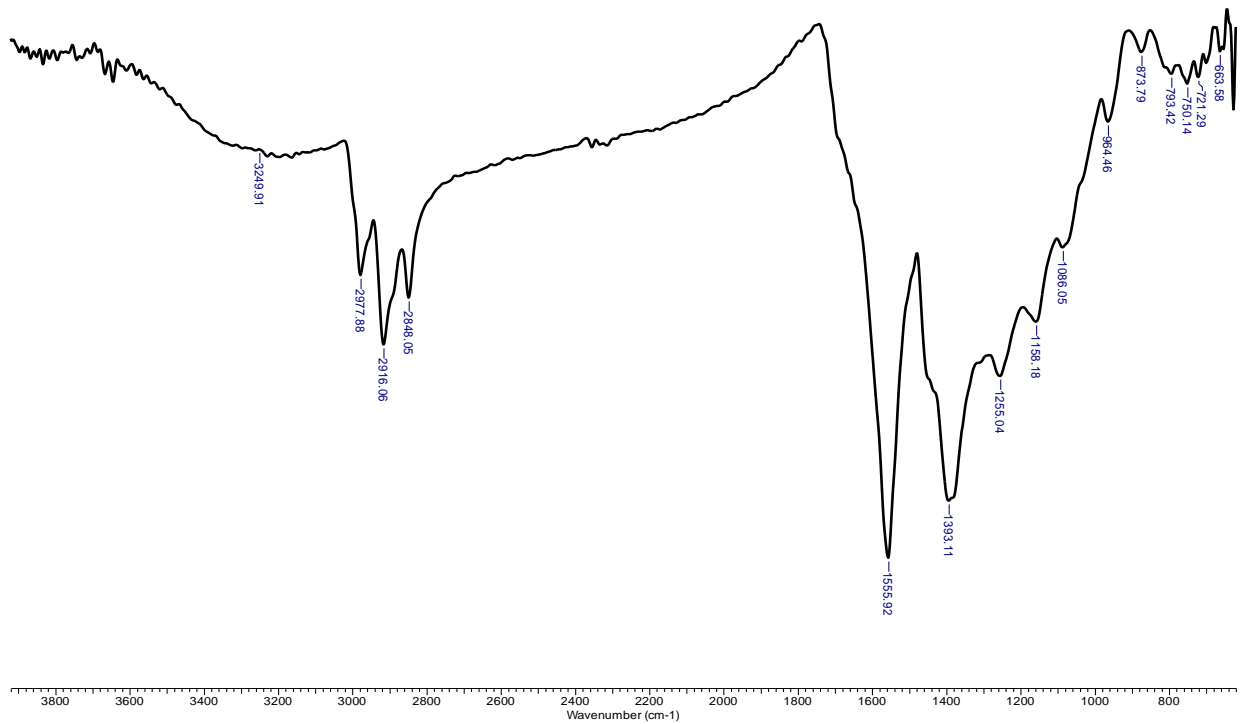
Por meio desta técnica foi possível identificar sinais na faixa de 800 a 3800 cm^{-1} . As FIGURAS 10 e 11 referem-se aos espectros da BTTs T3Q não lavada e lavada, sem ter passado por testes de redução da acidez. As FIGURAS 12 e 13 possuem a mesma legenda, mas com as BTTs que passaram por testes de redução da acidez.

FIGURA 10 – ESPECTRO DA BTT T3Q NÃO LAVADA E SEM PASSAR POR TESTES



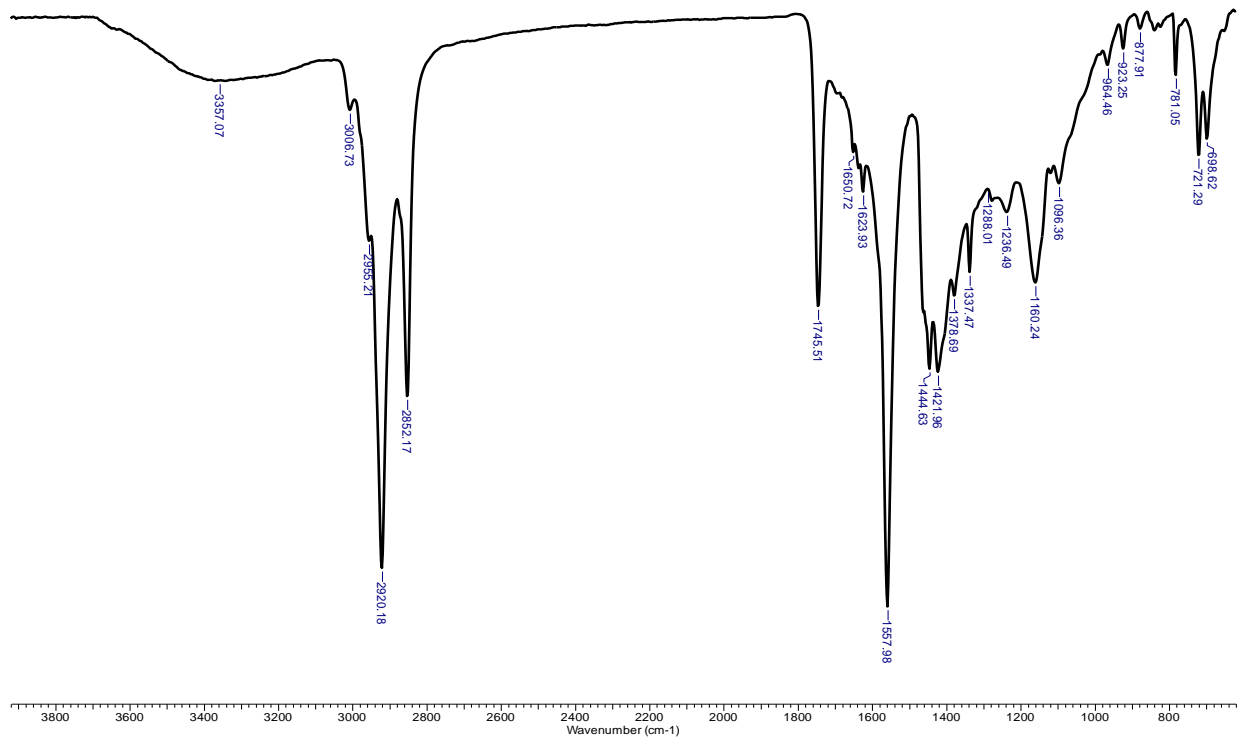
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 11 - ESPECTRO DA BTT T3Q LAVADA E SEM PASSAR POR TESTES



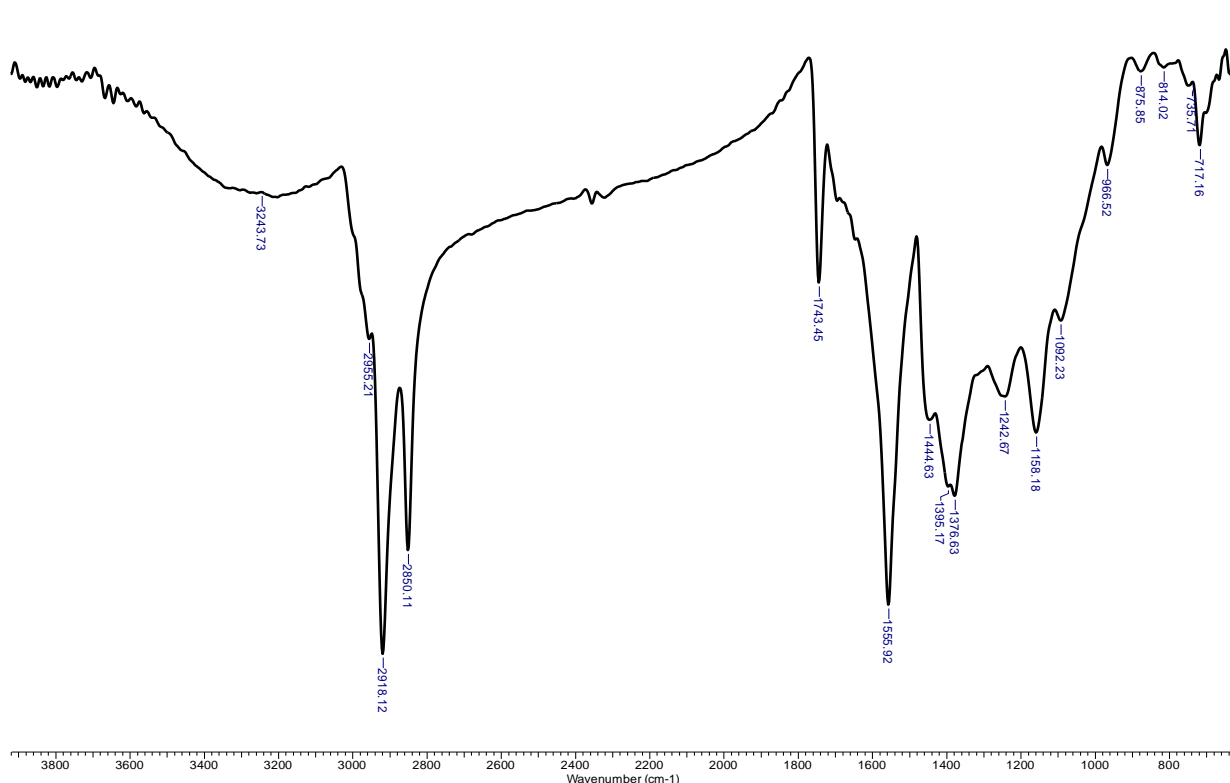
FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 12 – ESPECTRO DA BTT T3Q NÃO LAVADA QUE PASSOU POR TESTES



FONTE: O Autor (2018).

FIGURA 13 - ESPECTRO DA BTT T3Q NÃO LAVADA QUE PASSOU POR TESTES



FONTE: O Autor (2018).

Nas FIGURAS 10, 11, 12, e 13 surgem bandas na faixa de 3550 a 3200 cm^{-1} estas podem ser atribuídas à presença de ligações de hidrogênio intermoleculares, bandas entre 2848 e 2955 cm^{-1} que também surgiram nos quatro espectros referem-se aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$. Na Figura 11 surge uma banda em 2977 cm^{-1} que no espectro 10 não tem, esta se refere a fenóis com deformação axial de C-H ($3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$).

As bandas 1745 e 1743 cm^{-1} que surgiram nas FIGURAS 12 e 13 indicam a absorção de C=O de ésteres alifáticos saturados (1750 a 1735 cm^{-1}), o que confirma mais uma vez que a BTT estava retendo ésteres dos óleos, fazendo com que ocorresse a perda de massa do mesmo.

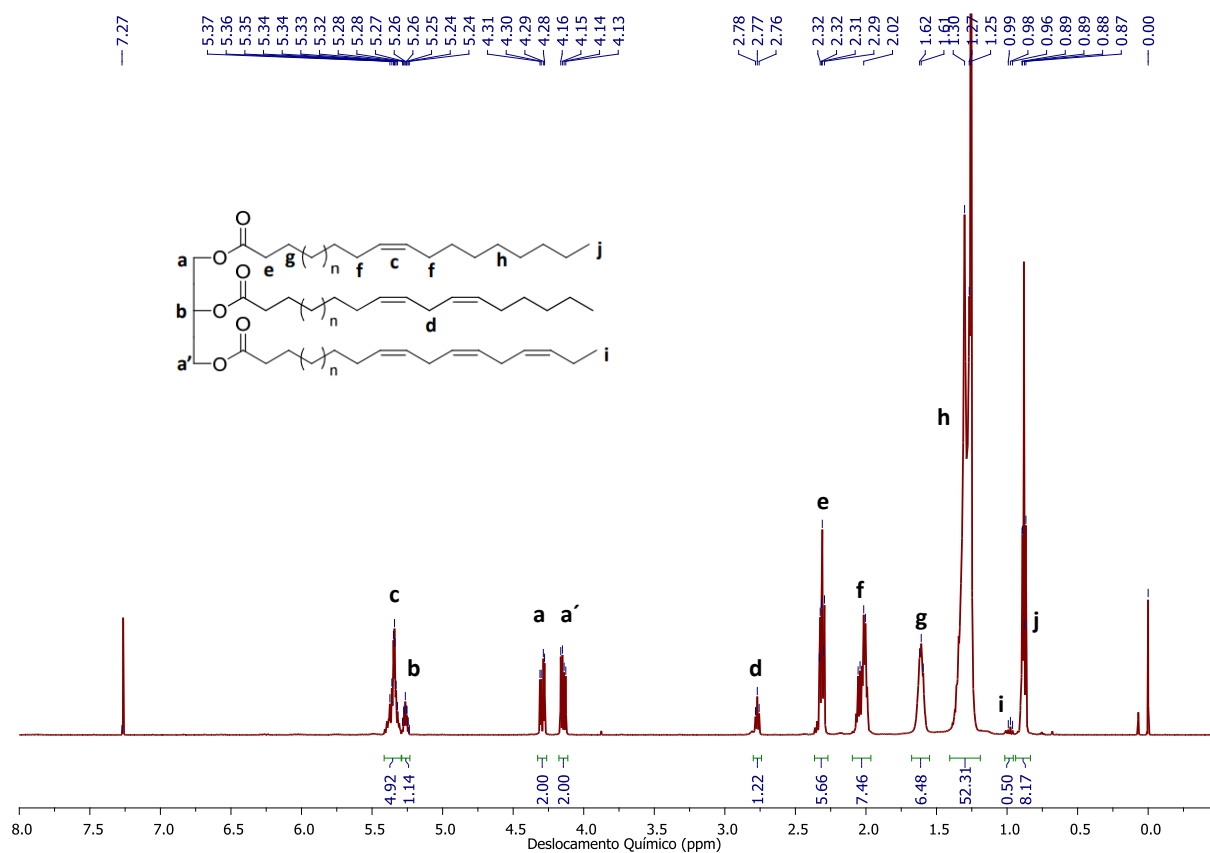
As bandas observadas em todos os espectros entre 1650 e 1550 cm^{-1} são atribuídas ao ânion carboxilato e indica deformação axial assimétrica, as bandas presentes em torno 1400 cm^{-1} também se referem ao mesmo grupamento, porém com deformação axial simétrica, as que surgem próximo a 1255 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial de C-O, esta banda só não se mostrou presente na FIGURA 10.

Bandas entre 1260 e 1000 cm^{-1} podem ser deformações axiais de C-O de álcoois no caso das FIGURAS 10 e 11, ou podem também ser, nas FIGURAS 12 e 13, o grupamento -C-O- de ácido carboxílico ou de éster o que tem sentido, pois esses espectros são das BTTs que passaram por testes de redução da acidez. No entanto Castro (2009) diz que sinais nesta faixa de comprimento ($1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) dificilmente pode ser atribuído a um determinado grupo funcional, devido a existência de um grande número de bandas que aparecem sobrepostas nessa faixa do espectro.

Bandas abaixo de 950 cm^{-1} são características de vibrações de deformação fora do plano de grupos C-H em estruturas aromáticas (MORENO-CASTILLA⁸, 2000 citado por CASTRO, 2009).

4.5.3 RMN

FIGURA 14 – ESPECTRO DE RMN ^1H DO ÓLEO DE FRANGO

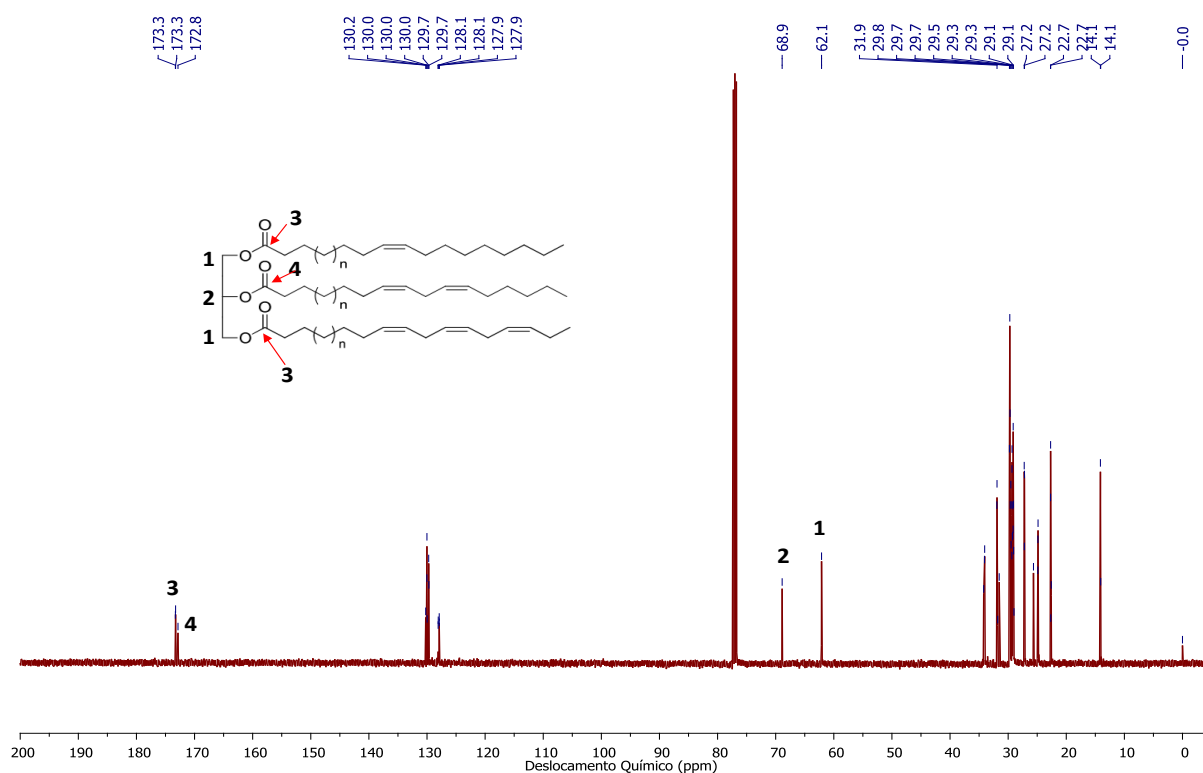


FONTE: O Autor (2018).

⁸ MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

No espectro de RMN ^1H do óleo de frango é possível observar os duplos dubletos em δ 4,13-4,31 ppm (a e a') característicos dos prótons metilênicos glicerólico dos triglicerídeos. Também é possível observar a presença de sinais de insaturações em δ 4,27 ppm (c). Os demais sinais estão mostrados na FIGURA 14.

FIGURA 15 - ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO ÓLEO DE FRANGO



FONTE: O Autor (2018).

No espectro de RMN ^{13}C do óleo de frango (FIGURA 15) é possível observar os carbonos do sistema glicerólico em δ 62,1 e 68,9 ppm (1 e 2, respectivamente), bem como os sinais dos carbonos das carboxilas dos ésteres dos triglicerídeos em cerca de δ 173 ppm (3 e 4).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo apresentado mostrou a possibilidade de produzir biomassa tratada termicamente a partir do resíduo borra de café e ainda, através do seu uso, reduzir consideravelmente a acidez do óleo residual de frango. Os resultados obtidos mostraram uma boa capacidade de redução da acidez do óleo preparado (78,5%) e do óleo de frango (53,6%).

Constatou-se que a lavagem da BTT com água destilada, antes dos testes de redução da acidez influencia no desempenho das mesmas, causando impacto negativo sobre tais. Já a lavagem com hexano, após os testes de redução da acidez, surte efeito contrário, ajudando a recuperar uma parte do teor de óleo retido pela BTT, visto que a BTT estava adsorvendo ésteres nos testes. Pela análise de MEV conseguiu-se observar a morfologia das BTTs produzidas.

O tratamento químico com NaHCO_3 se mostrou como uma opção econômica e eficiente no processo de produção de BTT, visto que o reagente possui baixo custo.

As recomendações para os futuros trabalhos que queiram dar continuidade a este projeto são:

- Testar outras variáveis, como tempo de contato entre a BTT e o óleo, rotação e temperatura;
- Avaliar a reutilização das BTTs nos testes de redução da acidez;
- Caracterizar a área superficial e porosidade das BTTs pela análise da teoria de adsorção multimolecular (BET);
- Aplicar nos testes outros tipos de óleos residuais.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Desempenho da Produção e do Consumo Interno**: Período: Novembro/2014 a Outubro/2015. Brasil, 2016. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-2015/>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Origem do café**. Brasil, 2018. Disponível em: <<http://abic.com.br/cafe-com/historia/>>. Acesso em: 25 abr. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: Resíduos Sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004. 71 p. Disponível em: <[file:///C:/Users/Usuario/Downloads/NBR 10004 \(1\).pdf](file:///C:/Users/Usuario/Downloads/NBR%2010004%20(1).pdf)>. Acesso em: 02 jul. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL (ABPA). **Relatório Anual**: BRASIL, 2017. 2017. Disponível em: <http://abpa-br.com.br/storage/files/3678c_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web_reduzido.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2018.

AWOYEMI, A. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering and Applied Science) – University of Toronto, Toronto, 2011.

AZNAR, J.S. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 2011.

BARROS, Talita Delgrossi; JARDINE, José Gilberto. **Árvore do conhecimento**: Agroenergia: Gordura Animal. Coordenada por Agência Embrapa De Informação Tecnológica. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>>. Acesso em: 15 out. 2017.

BOLIGON, Jacqueline. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

CASTRO, Cíntia Soares de. **Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHIU, Ming. et al. Fracionamento a seco da gordura de frango em escala piloto. **Revista Brasileira Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 43, n. 3, p. 421-434, Set, 2007.

CLARK, Hélia Luiza Marques. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

COELHO, Thalia Camila. **“Estudos de adsorção de cobre (ii) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina”**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88790/226924.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

COLNAGO, Luiz Alberto; MARCONCINI, Lucinéia Vizzotto. **Princípios da Ressonância Magnética Nuclear e Aplicações em Frutas e Hortaliças**. 2018. Disponível em: <<http://poscolheita.cnpdia.embrapa.br/ressonancia>>. Acesso em: 07 jun. 2018.

FONSECA, Ana Carolina Carneiro da. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. 2013. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Ambientais, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1025/1/CT_COPAM_2012_2_14.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2018.

GOMES, Luis Fernando Souza; SOUZA, Samuel Nelson Melegari de; BARICCATTI, Reinaldo Aparecido. Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum: Technology**, Maringá, v. 30, n. 1, p.57-62, 2008.

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. (MAPA). **Café no Brasil**. Brasil, 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira>>. Acesso em: 25 abr. 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. 259 p.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ (OIC). **Consumo mundial de café**. Londres, 2018 a. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ (OIC). **Relatório sobre o mercado de café**: Londres, Fevereiro, 2018 b. Disponível em: <<http://www.ico.org/documents/cy2017-18/cmr-0218-p.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2018

SANTOS, Denise Moreira dos. **Desenvolvimento de método para obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de café**

em escala laboratorial. 2010. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Interunidades de Pós-graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB). Departamento de Economia Rural. **NÚMEROS DA PECUÁRIA PARANAENSE.** 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/nppr.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2018.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Nova Iorque: Ltc, 2005. 490 p.

SCHEUFELE, Fabiano Bisinella. **Estudo da remoção do corante reativo azul 5g utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente.** 2014. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

WERLANG, Eliana Betina et al. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais.** Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p.156-167, 2013.

XAVIER, Lais Figueredo; LISBOA, Tatiane dos Santos; LULA, Ivana. **Reaproveitamento da borra de café na obtenção de biodiesel e de carvão ativado para tratamento de rejeitos industriais têxteis.** 2017. 18 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Centro Universitário de Belo Horizonte, Instituto de Engenharia e Tecnologia, Belo Horizonte, 2017.

ZANON, Emanuelle. **Estudo de agentes adsorventes para a redução do índice de acidez de óleo residual para a produção de biodiesel.** 2013. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, Palotina, 2013.

ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus Sadocco (Org.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1000 p. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosiaI_2008.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2018.